I. Über Leitfähigkeitsmessungen an Abkömmlingen des Benzylchlorids.

II. Über Abkömmlinge des Diphenyldicinnamenyläthans.

Inaugural-Dissertation

der

mathematischen und naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Kaiser Wilhelms-Universität Strassburg

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

Amadeus Dützmann

aus Straßburg (Els).

ACAD. LUGD.BAT. BIBL.

Berlin 1913.

Buchdruckerei A. W. Schade

Schulzendorferstr. 26.

Hrn. Prof. Dr. F. Straus, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, spreche ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aus; zugleich danke ich Hrn. Prof. Dr. Johannes Thiele, sowie Hrn. Prof. Dr. E. Wedekind bestens für das mir stets entgegengebrachte Interesse.

Dem Andenken
meiner unvergesslichen Mutter.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548001_0043

Allgemeiner Teil.

I. Über Leitfähigkeitsmessungen an Abkömmlingen des Benzylchlorids.

Die sogenannten Ketochloride ungesättigter Ketone sind nach neueren Untersuchungen von Straus[1]) als substituierte Benzylchloride aufzufassen, bei denen ein Wasserstoffatom durch eine konjugierte Kette von Äthylenbindungen mit endständiger Phenylgruppe ersetzt ist:

$C_6H_5.CH_2.Cl$ Benzylchlorid,

$C_6H_5.CHCl.C_6H_5$ Diphenylchlormethan,

$C_6H_5.CHCl.CH:CCl.C_6H_5$ Ketochlorid des Benzalacetophenons,

$C_6H_5.CHCl.CH:CCl.CH:CH.C_6H_5$ Ketochlorid des Dibenzalacetons,

$C_6H_5.CHCl.CH:CH.CH:CCl.C_6H_5$ Ketochlorid des Cinnamylidenacetophenons,

$C_6H_5.CHCl.CH:CH.CH:CCl.CH:CH.CH:CH.C_6H_5$ Ketochlorid des Dicinnamylidenacetons.

Das eine Halogenatom zeigt nun eine Reihe charakteristischer Eigenschaften, die man auch unter dem Begriff der »ionogenen Bindung« zusammengefaßt hat. Das Halogenatom ist äußerst leicht zu doppelten Umsetzungen fähig, bildet gefärbte Komplexverbindungen und zeigt in entsprechenden Lösungsmitteln ausgesprochene Leitfähigkeit. Es hat sich nun gezeigt, daß die einzelnen Chloride in den Reaktionen dieser Chloratome graduelle Unterschiede zeigen.

Straus und Hüssy[2]) versuchten diese Unterschiede zunächst hinsichtlich der chemischen Reaktionsfähigkeit durch Messungen exakter zu fixieren und maßen die Geschwindigkeit, mit der beim Schütteln einer ätherischen Lösung des Chlorids mit Wasser Chlor gegen Hydroxyl ersetzt wird. Obwohl diese Reaktion den Nachteil hat, sich im heterogenen System abzuspielen, war doch für

---

[1]) Straus, A. **393**, 235 [1912].

[2]) Straus und Hüssy, B. **42**, 2168 [1909].

ihre Auswahl entscheidend die Langsamkeit, mit der die Reaktion verläuft, so daß die Unterschiede deutlich hervortreten und in Form von die Geschwindigkeit darstellenden Kurven verglichen werden können. In homogenem System, z. B. bei der Umsetzung mit Methylalkohol, erfolgt die Umsetzung auch bei langsam reagierenden Chloriden fast momentan [1]).

Die erhaltenen Resultate zeigten, daß einmal Veränderungen in dem aliphatischen Teil der Kohlenstoffkette durch Verlängerung des konjugierten Systems, zweitens aber die Substituenten der Benzolkerne für die Reaktionsgeschwindigkeit von Bedeutung sind [2]). Während Benzylchlorid selbst nach der eben erwähnten Methode gemessen sich noch als äußerst reaktionsträge erweist, bewirkt die Einführung einer zweiten Phenylgruppe im Diphenylchlormethan schon meßbare Reaktionsgeschwindigkeit; an dieses schließt sich dann direkt Benzalacetophenonchlorid an durch Ersatz des Phenyls gegen den Cinnamenylrest. In der anderen angedeuteten Richtung setzt z. B. Halogen als Substituent des Phenylkerns die Reaktionsfähigkeit herab, Methoxylgruppen steigern sie in ganz enormer Weise. Schon Straus und Hüssy [3]) wiesen auf den Wert von Leitfähigkeitsmessungen hin zur Beantwortung der Frage, ob der chemischen Reaktionsfähigkeit der Halogenatome auch ihre elektrolytische Dissoziation parallel geht. Die vorliegende Arbeit ergänzt die Versuche von Straus und Hüssy in dieser Richtung.

Als geeignetes Lösungsmittel kam vor allem das flüssige Schwefeldioxyd in Betracht, das zuerst von Walden [4]) vorgeschlagen und auch zuerst von ihm zu Leitfähigkeitsbestimmungen in der Triphenylmethanreihe [5]) benutzt worden ist. Die Ursache der elektrolytischen Dissoziation der Chloride in Schwefeldioxyd beruht auf ihrer Fähigkeit, mit Schwefeldioxyd (wie auch mit Metallchloriden und Chlorwasserstoff) gefärbte Komplexe zu bilden, die sowohl in der Triphenylmethanreihe, wie auch bei den Ketochloriden in einzelnen Fällen isoliert worden sind [6]).

Über die Leitfähigkeit der Ketochloride liegt bis jetzt nur eine zahlenmäßige Angabe über das Derivat des Dibenzalacetons von Straus und Ecker [7]) vor, der aber keine sehr große Genauigkeit

---

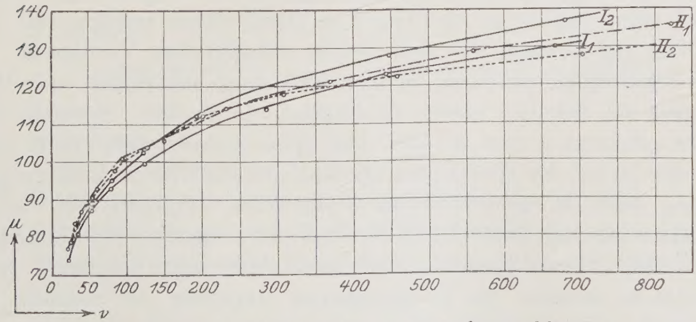
1) B. **39**, 1282 [1906].
2) B. **39**, 2985 [1906]
3) B. **42**, 2173 [1909].
4) B. **32**, 2862 [1899].
5) B. **35**, 2025 [1902].
6) A. **374**, 68, 175 [1910].
7) B. **39**, 2992 [1906].

zuzuteilen ist. Danach ist die Leitfähigkeit etwa 15-mal kleiner wie die des Triphenylchlormethans nach den von Walden[1]) gemessenen Werten. Zu den Messungen habe ich die von Walden befolgte Methode in der gleichen Weise abgeändert, wie das bereits Straus und Ecker[2]) vorgeschlagen haben und das Volumen des Lösungsmittels gemessen, während Walden seinen Apparat wiegt. Die etwas geringere Genauigkeit, die in den Ablesungsfehlern begründet ist, schien mir hinreichend dadurch aufgewogen, daß, abgesehen von dem einmaligen Öffnen zur Einführung der Substanz, die ganze Messungsreihe in geschlossener Apparatur durchgeführt werden konnte.

Das flüssige Schwefeldioxyd wurde durch eine Art fraktionierter Destillation sorgfältig gereinigt, die Durchschnittswerte der Eigenleitfähigkeit übertreffen etwas die von Walden angegebenen, lagen jedoch meist außerhalb der Beobachtungsgrenze, die durch einen Vergleichswiderstand von 10000 Ω gesetzt war. Gearbeitet wurde stets in schmelzendem Eis als Thermostat. Die Verdünnungsgrenzen waren nach unten bestimmt einmal durch die Löslichkeit der Chloride, andererseits durch die bei stark dissoziierten Chloriden auftretende intensive Färbung der Lösung, die unter Umständen das Ablesen der Menisken unmöglich machte. Die Einzelheiten der Ausführung sind im experimentellen Teil eingehend beschrieben.

Tatsächlich kommt den Bestimmungen eine hinreichende Genauigkeit zu, die durchaus sich in den üblichen Grenzen hält. Zum Beweise seien die folgenden Punkte hervorgehoben:

Tabelle I.



I 1 u. 2: p,p'-Dimethoxybenzalacetophenonchlorid.
II 1 u. 2: Dianisalacetonchlorid.

---

[1]) B. **35**, 2023 [1902].

[2]) l. c.

Es wurden im allgemeinen zwei Messungsreihen aufgenommen, möglichst mit Präparaten verschiedener Darstellung. In der vorstehenden Tabelle I seien solche Doppelmessungen für zwei verschiedene Chloride aufgetragen, deren Leitfähigkeit etwa in derselben Größenordnung liegt.

In den Fällen, in denen keine Leitfähigkeit der betreffenden Substanz nachweisbar war, zeigte sich der Wert für das Lösungsmittel auch nach Einfüllen der Substanz unverändert. Bei Chloriden war allerdings dieser Fall nur selten, z. B. beim Diphenylchlormethan, verwirklicht, dagegen häufig bei Umsetzungsprodukten der Chloride, sowie bei den Ketonen selbst.

Bei manchen der gemessenen Körper, z. B. bei einigen Carbinolen, erfolgte in der Lösung während der Messung eine Zersetzung der Substanz zu nichtleitenden Produkten. Bei der Messung zeigte sich ein Zurückgehen der beobachteten Leitfähigkeit auf den Wert, der vorher für das reine Lösungsmittel bestimmt worden war.

Im allgemeinen waren die Lösungen stundenlang haltbar; ich habe mich in den verschiedensten Fällen überzeugt, daß beobachtete Einzelwerte stundenlang konstant blieben, damit zugleich eine gute Kontrolle der Apparatur bietend; im experimentellen Teil sind entsprechende Einzelbeobachtungen durch Bemerkungen hervorgehoben. Kleine Schwankungen ergaben sich gelegentlich bei hohen Konzentrationen stark leitender Chloride (etwa bei $v = 22$).

Eine wirkliche Ausnahme bildeten das Chlorid des Dicinnamylidenacetons und das 1.5-Di-*p*-chlorphenyl-1-chlor-pentadien-2.4 ($Cl.C_6H_4.CHCl.CH{:}CH.CH{:}CH.C_6H_4Cl$)[1]. Konstanz der Werte wurde hierbei von vornherein nicht erreicht, der gemessene Widerstand nahm rapide zu und Hand in Hand damit erfolgte eine Zersetzung der Lösung, die sich durch allmähliches Verblassen der Farbe kundgab. In dem zweiten Fall ging schließlich der Wert bis fast auf den des reinen Lösungsmittels zurück. Spezielle Versuche erbrachten den Beweis, daß diese Zersetzungen nicht etwa auf das Metall der Elektroden zurückzuführen waren, sondern ganz analog auch in gewöhnlichen Glasgefäßen erfolgten. In beiden Fällen mußte ich mich darauf beschränken, einzelne Bestimmungen bei verschiedener Konzentration anzusetzen und möglichst rasch jeweils zu messen, um so wenigstens ungefähr die Stellung der Chloride in der Reihe bestimmen zu können. Aus den beim Abdunsten des Schwefeldioxyds hinterbleibenden Zersetzungsprodukten konnte nichts isoliert werden, es muß also dahingestellt

---

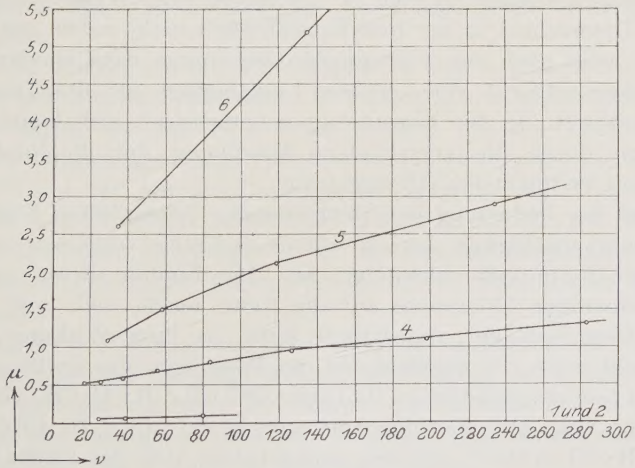
[1]) Straus, A. **393**, 325 [1912].

bleiben, welcher Art die Veränderungen sind, um die es sich hier handelt.

Die Beziehungen zwischen den beobachteten Leitfähigkeitswerten und der Konstitution der untersuchten Chloride.

In der folgenden Tabelle sind in Kurvenform die Werte für eine Reihe von Chloriden zusammengestellt, welche, ähnlich wie es Straus und Hüssy getan haben, den Einfluß der Länge der konjugierten Kette erkennen lassen. Im experimentellen Teil sind die in diesen Kurven verwerteten Messungsreihen, wo für ein Chlorid zwei verschiedene zur Verfügung standen, mit einem Vermerk bezeichnet.

Tabelle II.



1. Benzylchlorid, $C_6H_5.CH_2.Cl$.
2. Diphenylchlormethan, $C_6H_5.CHCl.C_6H_5$.
3. Benzalacetophenonchlorid, $C_6H_5.CHCl.CH:CCl.C_6H_5$.
4. Dibenzalacetonchlorid, $C_6H_5.CHCl.CH:CCl.CH:CH.C_6H_5$.
5. Cinnamylidenacetophenonchlorid, $C_6H_5.CHCl.CH:CH.CH:CCl.C_6H_5$.
6. Dicinnamylidenacetonchlorid, $C_6H_5.CHCl.CH:CH.CH:CCl.CH:CH.CH:CH.C_6H_5$.

Man erkennt sofort die steigernde Wirkung, welche den Äthylenbindungen zukommt: Während 1. und 2. keine meßbare Leitfähigkeit zeigen, beginnt beim Benzalacetophenonchlorid (3.)

der Einfluß der ungesättigten Kette sich geltend zu machen. Die Werte wachsen mit der Zahl der vorhandenen Doppelbindungen und erreichen beim Dicinnamylidenacetonchlorid (6.) eine recht beträchtliche Größe. Von diesem Chlorid konnten aus den früher angeführten Gründen allerdings nur zwei Anfangswerte aufgenommen werden, deren Verbindungslinie die Kurve darstellt.

Auffallend ist der geringe Wert für das Diphenylchlormethan im Vergleich mit der Kurve, die Straus und Hüssy[1]) über seine Umsetzungsgeschwindigkeit mit Wasser angeben. Auch in konzentrierter Lösung war eine meßbare Leitfähigkeit nicht zu konstatieren. Für das Benzophenonchlorid ($C_6H_5.CCl_2.C_6H_5$) ist eine, wenn auch geringe Leitfähigkeit von Gomberg[2]) und Straus und Ecker[3]) festgestellt worden. Der Einfluß des zweiten Chloratoms zeigt sich also in ähnlicher Weise, wie er von Staudinger[4]) für die Umsetzung mit Metallen festgestellt wurde.

Besonderes Interesse wegen der Isomerieverhältnisse bietet ein Vergleich zwischen 4. und 5. Während die Wasserversuche[5]) einen Unterschied in der Reaktionsfähigkeit nicht haben erkennen lassen, zeigt nach den vorliegenden Messungen das Cinnamylidenacetophenonchlorid eine größere Leitfähigkeit als das Dibenzalacetonchlorid. In der Konstitution unterscheiden sich beide Chloride nur durch die verschiedene Anordnung der die Reaktionsfähigkeit bedingenden Atomgruppen.

Bei der Bedeutung des Einflusses der konjugierten Kette auf die Reaktionsfähigkeit des Chloratoms darf nicht vergessen werden, daß die Kette chlorsubstituiert ist. Der Einfluß dieses zweiten reaktionsträgen Chloratoms auf die Kette macht sich nun darin bemerkbar, daß die ungesättigte Kette in ihrer Wirkung abgeschwächt wird. Es ergeben das die Messungen am 1.5-Di-*p*-chlorphenyl-1-chlor-pentadien-2.4 ($Cl.C_6H_4.CHCl.CH:CH.CH:CH.C_6H_4Cl$)[6]), das sich vom *p*-Dichlordibenzalacetonchlorid ($Cl.C_6H_4.CHCl.CH:CCl.CH:CH.C_6H_4Cl$) dadurch unterscheidet, daß das zweite Chloratom gegen Wasserstoff ersetzt ist. Obgleich sich dieses Monochlorid in flüssigem Schwefeldioxyd allmählich zersetzt, so daß keine Messungsreihe, sondern nur Anfangswerte aufgenommen werden konnten, ergibt sich dieser Schluß doch ohne weiteres aus der folgenden Tabelle, in der die λ-Werte für annähernd gleiche Verdünnungen nebeneinander gestellt sind.

---

[1]) Straus und Hüssy, B. **42**, 2181 [1909].

[2]) Gomberg, B. **35**, 2405 [1902].

[3]) Straus und Ecker, B. **39**, 2982 [1906].

[4]) Staudinger, B. **44**, 1640 [1911].

[5]) A. **393**, 293 [1912]. [6]) A. **393**, 249 [1912].

Tabelle IIa.

Chlorid	v	μ
a) *p,p'*-Dichlordibenzalacetonchlorid, $Cl.C_6H_4.CHCl.CH:CCl.CH:CH.C_6H_4.Cl$	40.865 185.0	0.381 0.640
b) 1.5-Di-*p*-chlorphenyl-1-chlor-pentadien-2.4, $Cl.C_6H_4.CHCl.CH:CH.CH:CH.C_6H_4.Cl$	37.03 224.1	2.918 8.272

Der gleiche Schluß ergibt sich auch für die chemische Reaktionsfähigkeit, wenn man die Umsetzungsgeschwindigkeiten der beiden Körper mit Wasser vergleicht[1]). Es scheint demnach die Substitution von Wasserstoff durch Halogen in der Kette in ähnlicher Weise hemmend auf die Reaktionsfähigkeit des Chloratoms zu wirken, wie es für Wasserstoffatome des Phenylkerns im Folgenden nachgewiesen werden wird. Dies kann nicht auffallen, wenn man berücksichtigt, daß schließlich auch die Doppelbindungen des Kerns nur eine Fortsetzung der konjugierten offenen Kette darstellen.

Weit stärker als die Änderungen in der aliphatischen Kette macht sich die Substitution im Phenylkern bemerkbar. Die Erfahrungen, die ich über ihren Einfluß auf die Leitfähigkeit machte, entsprechen dabei vollkommen den Resultaten, die Straus und Hüssy für die Umsetzungsgeschwindigkeit mit Wasser gewonnen haben: *p*-chlorsubstituierte Derivate zeigen eine um etwa die Hälfte geringere Leitfähigkeit, die Methoxylsubstitutionsprodukte eine enorm gesteigerte gegenüber den nicht substituierten Muttersubstanzen.

Da die μ-Werte zu weit differieren, um in Kurvenform in einer Tabelle graphisch vereinigt werden zu können, ist in den folgenden 4 Tabellen zunächst der Einfluß der Substitution an Einzelwerten, die annähernd gleichen Verdünnungen entsprechen, für die Derivate von 4 Ketonen zusammengestellt.

III. Derivate des Benzalacetophenons:

Ketochlorid aus	v	μ
1. Benzalacetophenon, $C_6H_5.CHCl.CH:CCl.C_6H_5$	25.92	0.06
2. *p,p'*-Dichlorbenzalacetophenon, $Cl.C_6H_4.CHCl.CH:CCl.C_6H_4.Cl$	32.31	0.03
3. *p,p'*-Dimethoxybenzalacetophenon, $CH_3O.C_6H_4.CHCl.CH:CCl.C_6H_4.OCH_3$	22.57	76.71

[1]) A. **393**, 329 [1912].

IV. Derivate des Dibenzalacetons:

Ketochlorid aus	v	μ
1. Dibenzalaceton, $C_6H_5.CHCl.CH:CCl.CH:CH.C_6H_5$	25.93	0.55
2. *p*,*p'*-Dichlordibenzalaceton, $Cl.C_6H_4.CHCl.CH:CCl.CH:CH.C_6H_4.Cl$	27.34	0.32
3. *p*,*p'*-Dimethoxydibenzalaceton (-Dianisalaceton), $CH_3O.C_6H_4.CHCl.CH:CCl.CH:CH.C_6H_4.OCH_3$	26 58	79.05

V. Derivate des Benzophenons:

Chlorid des	v	μ
1. Benzophenons, $C_6H_5.CCl_2.C_6H_5$ ($t = -16^0$[1])	6	0.025
2. *p*,*p'*-Dimethoxybenzophenons, $CH_3O.C_6H_4.CCl_2.C_6H_4.OCH_3$	31.29	77.0
3. Dibiphenylketons, $C_6H_5.C_6H_4.CCl_2.C_6H_4.C_6H_5$	55.38	0.02
4. Fluorenons, $\begin{matrix} C_6H_4 \\ \vert \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CCl_2$	27.16	—

VI. Derivate des Diphenylmethans:

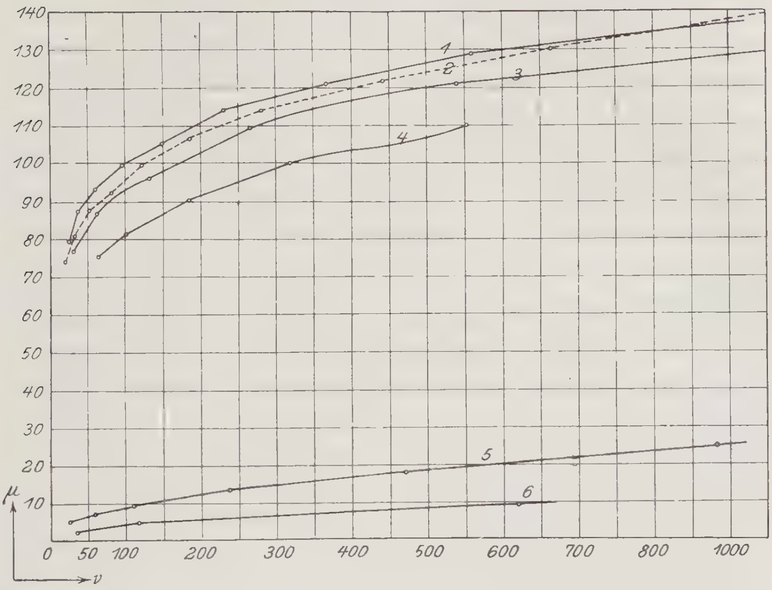
	v	μ
1. Diphenylchlormethan, $C_6H_5.CHCl.C_6H_5$	34.31	—
2. *p*,*p'*-Dimethoxydiphenylchlormethan, $CH_3O.C_6H_4.CHCl.C_6H_4.OCH_3$	27.14	5 114
3. Tribiphenylchlormethan, $(C_6H_5.C_6H_4)_3.CCl$	65.3	75.45

Aus den Tabellen III—VI ergeben sich weitere erwähnenswerte Beziehungen:

Vergleicht man die verschiedenen methoxylsubstituierten Chloride dieser Tabellen untereinander, wie sie in der folgenden Tabelle VII in Kurvenform zusammengestellt sind, so läßt sich zwar noch ein geringer Einfluß der offenen Kette erkennen, der sie in die gleiche Reihenfolge wie die Muttersubstanzen einordnet, aber man sieht zugleich, wie der Einfluß der Substitution überwiegt, da er die großen Unterschiede der Muttersubstanzen (Tabelle II) fast verwischt.

[1]) Gomberg, B. **35**, 2405 [1902].

Tabelle VII.



1 = Dianisalacetonchlorid, $CH_3O.C_6H_4.CHCl.CH:CCl.CH:CH.C_6H_4.OCH_3$,
2 = *p*,*p*'-Dimethoxybenzalacetophenonchlorid,
$CH_3O\ C_6H_4.CHCl.CH:CCl.C_6H_4.OCH_3$,
3 = *p*,*p*'-Dimethoxydiphenyldichlormethan, $CH_3O.C_6H_4.CCl_2.C_6H_4.OCH_3$,
4 = Tribiphenylchlormethan, $[C_6H_5.C_6H_4]_3.CCl$,
5 = *p*,*p*'-Dimethoxydiphenylchlormethan, $CH_3O.C_6H_4.CHCl.C_6H_4.OCH_3$,
6 = Dicinnamylidenacetonchlorid,
$C_6H_5.CHCl.CH:CH.CH:CCl.CH:CH.CH:CH.C_6H_5$.

Zum Vergleich ist aus Tabelle II das dort bestleitende Chlorid, das des Dicinnamylidenacetons, mit aufgenommen. Auch der bereits erwähnte Einfluß des zweiten Chloratoms bei echten Ketochloriden geht aus dem Vergleich von 3 und 5 deutlicher hervor, wie aus dem Vergleich der nicht substituierten Verbindungen.

Besonders interessierte mich die Rolle, welche ein weiterer Phenylkern als Substituent spielen würde, also Ersatz von Phenyl durch den Rest des Diphenyls, hauptsächlich mit Rücksicht auf den großen Einfluß, der ihm für die Existenz monomolekularer Triarylmethyle nach den Untersuchungen von Schlenk[1]) zu-

[1]) Schlenk, A. **372**, 1 [1910].

kommt. Daher wurde das Chlorid des Diphenylbenzophenons dargestellt und gemessen. Zur großen Überraschung leitete es wenig besser, wie das nicht substituierte Chlorid, und auch seine Reaktionsfähigkeit mit Wasser reicht, wie festgestellt wurde, lange nicht an die der Muttersubstanz heran. Es reagiert kaum unter den Bedingungen des Versuchs. Man kommt so unwillkürlich auf die Idee, als ob für die Existenz der Triarylmethyle vielleicht mehr stereochemische Einflüsse in Betracht kämen. Im Anschluß daran ist auch das Tribiphenylchlormethan von Schlenk dargestellt und flüchtig untersucht worden; die Kurve ist in Tabelle VII mit aufgenommen. Danach steigert die Einführung des dritten Restes doch die Leitfähigkeit sehr erheblich über die der Muttersubstanz. Versuche über die Umsetzungsgeschwindigkeit mit Wasser, die wegen der geringen zur Verfügung stehenden Menge nur orientierenden Wert hatten, zeigten soviel, daß sie recht groß zu sein scheint und die des Triphenylchlormethans etwas übertrifft.

Einige Worte verdient schließlich noch das Chlorid des Fluorenons, das in die Tabelle V mit aufgenommen wurde und das nicht nachweisbar leitet. Wie im experimentellen Teil ausgeführt ist, ist auch seine Reaktionsfähigkeit mit Wasser außerordentlich gering und sogar die Umsetzung mit Methylalkohol im homogenen System läßt sich messend verfolgen, so daß der von Straus[1]) hervorgehobene Widerspruch zwischen der Kondensationsfähigkeit der Wasserstoffatome und der Reaktionsfähigkeit entsprechend gebundener Halogenatome sich befestigt findet. Daß auch die Leitfähigkeit sich derart einordnen würde, war nicht vorauszusehen, da z. B. die Halochromiefarbe des Fluorenons viel tiefer ist, wie die des Benzophenons. Das Gleiche gilt für die Chloride.

Schließlich ist noch der Einfluß des Anions zu betrachten, für den aber nur Wechsel von Chlor gegen Brom möglich war. Für die Halogenide des Triphenylmethans hat Gomberg[3]) festgestellt, daß er sehr groß ist. Das Brommethan übertrifft das Chlormethan etwa um das 5-fache.

Für die Beurteilung der gleichen Veränderungen bei den Benzylchloriden standen die von Straus beschriebenen Chlorobromide in zwei Fällen zur Verfügung. Der eine betrifft Derivate des *p*,*p*'-Dichlorbenzalacetophenons und ist aus praktischen Gründen in Tabellenform verglichen:

---

[1]) Straus, A. **393**, 267 [1912].

[2]) Ausführliches vergl. den experimentellen Teil.

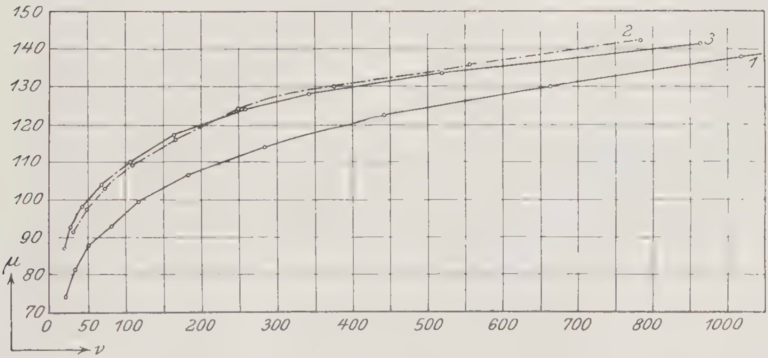
[3]) Gomberg, B. **35**, 2405 [1902].

VIII. *p,p'*-Dichloracetophenon.

	v	μ
1. Chlorid	32.31	0.03
2. Chlorobromid	32.23	0.18

Die Zahlen geben eine Steigerung der μ-Werte auf etwa das Fünffache. Der andere Fall betraf Derivate des *p,p*-Dimethoxybenzalacetophenons[1]):

Tabelle IX.



$CH_3O.C_6H_4.CHCl.CH:CCl.C_6H_4.OCH_3$ = 1 = *p,p'*-Dimethoxybenzalacetophenondichlorid,

$CH_3O.C_6H_4.CHBr.CH:CBr.C_6H_4.OCH_3$ = 2 = *p,p'*-Dimethoxybenzalacetophenondibromid,

$CH_3O.C_6H_4.CHBr.CH:CCl.C_6H_4.OCH_3$ = 3 = *p,p'*-Dimethoxybenzalacetophenonchlorobromid.

Auch hier ist der in gleicher Richtung liegende Einfluß des Anions unverkennbar. Dabei ist noch zu berücksichtigen, daß es sich hier um methoxylierte Chloride handelt, die an und für sich schon stark leiten und bei denen sonstige Einflüsse, wie oben ausgeführt wurde, weniger stark in die Erscheinung treten können. Das muß auch beim Vergleich der Kurven 2 und 3 in Rücksicht gezogen werden, aus denen sich der Schluß ergibt, daß Ersatz des Chlors der aliphatischen Kette durch Brom keinen Einfluß zeigt.

Endlich ist noch die Leitfähigkeit einiger den Chloriden entsprechenden Carbinole und ihrer Methyläther gemessen worden. Sie entstehen aus den Chloriden durch einfache Austauschreaktionen[2]). Für das Triphenylcarbinol liegt schon eine Messung

[1]) Straus, A. **374,** 164 und 197 [1910].
[2]) Straus, A. **393,** 252 [1912].

von Walden[1]) vor: [v = 22.28, $\mu = 0.486$]. Dieser Wert wird allerdings von ihm nur bei rascher Ausführung der Messung gefunden und steigt nach einiger Zeit an. Ähnliche Inkonstanz habe ich beim sogen. Chlorcarbinol des *p,p'*-Dichlordibenzalacetons, [$Cl.C_6H_4.CH:CH.CCl:CH.CH(OH).C_6H_4.Cl$], beobachtet, das als relativ beständigster Vertreter zunächst untersucht wurde. Es konnte mit Sicherheit festgestellt werden, daß mit zunehmender Färbung die Leitfähigkeit wächst und nach einiger Zeit konstant wird. Absolut genommen sind die Werte wesentlich geringer wie die des zugehörigen Chlorids. Beim nicht substituierten Derivat erfolgte der Übergang zur gefärbten Lösung zu rasch, so daß er nicht messend verfolgt werden konnte. Beim Chlorcarbinol aus Dicinnamylidenaceton, [$C_6H_5.CH(OH).CH:CH.CH:Cl.CH:CH.CH:CH.C_6H_5$], erfolgte, ähnlich wie beim Chlorid, Zersetzung, indem die Lösung mißfarbig wurde. Die Werte gingen hier allmählich zurück, doch wurde auch hier eine langsame Entwicklung der vollen Färbung konstatiert. Walden führt diese Erscheinungen auf Tautomerisation oder Salzbildung zurück. Die erreichten Werte der Leitfähigkeit stellen sich durchweg niedriger, wie die der zugehörigen Chloride; in Frage kommen könnte hier nur die Bildung von Sulfiten; bei dem festgestellten Einfluß des Anions auf die Leitfähigkeit (cf. oben) spräche das nicht dagegen.

Auch bei den zugehörigen Methyläthern sind keine exakten Werte zu erreichen. Sowohl bei dem Methyläther aus Dibenzalaceton wie bei seinem *p,p'*-Dichlorsubstitutionsprodukt war keine meßbare Leitfähigkeit nachzuweisen. Eine Ausnahme machte der Methyläther aus Dianisalaceton, $H_3CO.C_6H_4.CH(OCH_3).CH:CCl.CH:CH.C_6H_4.OCH_3$. Hier wurde eine starke, allmähliche Zunahme der Leitfähigkeit konstatiert, die Hand in Hand ging mit einer Zunahme der Färbung. Beim Methyläther aus Dicinnamylidenaceton, [$C_6H_5.CH(OCH_3).CH:CH.CH:CCl.CH:CH.CH:CH.C_6H_5$], trat wiederum die Zersetzung, verbunden mit Abnahme der Leitfähigkeitswerte ein, die bei sämtlichen Derivaten des Dicinnamylidenacetons beobachtet worden ist.

Es drängte sich zum Schluß die Frage auf nach dem Verhalten der Ketone selbst. Es zeigte sich, daß die Mehrzahl der untersuchten Ketone mit flüssigem Schwefeldioxyd nicht leitende Lösungen gibt, deren Farbe sich nicht unterscheidet von Lösungen gleicher Konzentration in indifferenten Lösungsmitteln. Nur ein Teil der methoxylsubstituierten Ketone macht eine Ausnahme: das *p,p'*-Dimethoxybenzalacetophenon, [$CH_3O.C_6H_4.CH:CH.CO.$

[1]) Walden, Ztschr. phys. Chem. **43**, 442 [1903].

$C_6H_4.OCH_3$] und das Dianisalaceton, [$CH_3O.C_6H_4.CH:CH.CO.CH:CH.C_6H_4.OCH_3$], zeigen eine geringe, aber unverkennbare Leitfähigkeit (ca. für $v = 30$, $\mu = 0.03$—0.06). Damit parallel tritt die Erscheinung auf, daß diese Ketone sich in SO_2 merklich tiefer gefärbt lösen wie in organischen Lösungsmitteln. Daß auch in organischen Lösungsmitteln diese Ketone sich nicht immer mit gleicher Farbe lösen, haben Straus und Lutz[1]) beobachtet. Diesem Verhalten liegen aber vielleicht verschiedene Modifikationen der festen Ketone zugrunde (loc. cit.). Wie diese leitenden Komplexe, denn um solche dürfte es sich wohl sicher handeln, zu formulieren sind, begegnet ähnlichen Schwierigkeiten, wie die Deutung der Leitfähigkeit von Tribiphenylmethyllösungen[2]) oder die von Kohlenwasserstoffen, wie z. B. Triphenylmethan, Anthracen usw. nach Walden[3]). Spekulationen darüber erscheinen verfrüht. Es braucht kaum hervorgehoben zu werden, daß das verwendete Schwefeldioxyd keine nachweisbaren Mengen von Schwefelsäure enthielt.

Die große Eigenleitfähigkeit mancher der untersuchten Benzylchloride legte den Wunsch nahe, sie zu einer Elektrolyse zu verwenden in ähnlicher Weise, wie es während der Ausführung dieser Arbeit mit Erfolg von Schlenk beim Tribiphenylmethylchlorid geschehen ist[2]). Als geeignetes Material erschien unter den methoxylsubstituierten Chloriden das leichtest zugängliche, das p,p'-Dimethoxybenzalacetophenonchlorid, [$CH_3O.C_6H_4.CHCl.CH:CCl.C_6H_4.OCH_3$]. Man hätte daraus vielleicht ein Äthan folgender Formel:

$$\begin{array}{c} CH_3O.C_6H_4.CH.CH:CCl.C_6H_4.OCH_3 \\ | \\ CH_3O.C_6H_4.CH.CH:CCl.C_6H_4.OCH_3 \end{array}$$

(cf. den II. Teil dieser Arbeit) erwarten können. Die Versuche führten zu keinem Resultat, da sich die Elektroden mit einem festhaftenden Überzug bedeckten, der in kurzer Zeit den Stromdurchgang verhinderte. Immerhin konnte ein merklicher Polarisationsstrom gemessen werden, so daß an dem tatsächlichen Eintritt einer Elektrolyse kaum zu zweifeln ist. Die experimentellen Einzelheiten der Versuche sind im speziellen Teil eingehend beschrieben.

---

[1]) Straus und Lutz, A. **374**, 59 [1910].
[2]) Schlenk, A. **372**, 1 ff. [1910].
[3]) Walden, Ztschr. phys. Chem. **39**, 570 [1902].

II. Über Abkömmlinge des Diphenyl-dicinnamenyläthans.

Die charakteristischen und unerwarteten Reaktionen, welche die Gruppe —CHCl— bei den sog. Ketochloriden der ungesättigten Ketone zeigt, sind zuerst bei dem Halogenatom der Triarylmethylchloride bekannt geworden.

Es war nun von vornherein wahrscheinlich, daß die gleichen Affinitätsverhältnisse am C-Atom, welche für die abnormen Reaktionen des Cl-Atoms verantwortlich waren, auch das abnorme Verhalten der entsprechenden Äthanderivate bedingen, welche unter ersatzloser Herausnahme des Chlors durch Verkettung zweier Methyle entstehen. Diese zeigen bekanntlich nach den Untersuchungen von Gomberg, Schlenk und Schmidlin[1]) die Eigenschaft, in Lösung mehr oder weniger leicht in die beiden Methyle zu dissoziieren.

Bestand ein Zusammenhang zwischen der ionogenen Bindung des Halogens — wie man diese Erscheinungen zusammengefaßt hat — und der Dissoziationsfähigkeit der entsprechenden Äthanderivate auch in quantitativer Beziehung, so mußten sich aus den Ketochloriden der ungesättigten Ketone substituierte Äthane erhalten lassen, die in ausgesprochener Weise zur Dissoziation befähigt sein sollten. Denn für die Austauschfähigkeit bei chemischer Reaktion ist von Straus und Hüssy, für die Ionisierbarkeit des Halogenatoms im ersten Teil der vorliegenden Arbeit, der Nachweis erbracht, daß quantitativ ein Teil der untersuchten Chloride das Triphenylmethylchlorid erheblich übertrifft.

Aus den bisher dargestellten Typen ungesättigter Chloride waren die folgenden Äthane zu erwarten:

1. Aus Dibenzalacetonchlorid das *symm.* Diphenyl-di-phenylchlorpentadienyläthan:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH\,Cl.CH:CCl.CH:CH.C_6H_5 \\ \quad\quad\;\; | \\ C_6H_5.CH|Cl.CH:CCl.CH:CH.C_6H_5 \end{array}.$$

2. Aus *p,p'*-Dimethoxybenzalacetophenonchlorid: *symm.* Dianisyl-di-*p*-methoxychlorcinnamenyläthan:

$$\begin{array}{l} H_3CO.C_6H_4.CH\,Cl.CH:CCl.C_6H_4.OCH_3 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\;\; |\;\;|\;\;| \\ H_3CO.C_6H_4.CH|Cl.CH:CCl.C_6H_4.OCH_3 \end{array}.$$

[1]) cf. Literaturangaben S. 19 u. 20.

3. Aus Cinnamalacetophenonchlorid:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CHCl.CH:CH.CH.CCl.C_6H_5 \\ \qquad\quad | \\ C_6H_5.CHCl.CH:CH.CH.CCl.C_6H_5 \end{array}.$$

4. Aus Dicinnamalacetonchlorid:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CHCl.CH:CH.CH:CCl.CH:CH.CH:CH.C_6H_5 \\ \qquad\quad | \\ C_6H_5.CHCl.CH:CH.CH:CCl.CH:CH.CH:CH.C_6H_5 \end{array}.$$

Es sind Abkömmlinge des *symm.* Diphenyläthans, bei denen allgemein 2 symmetrisch gelegene H-Atome durch ungesättigte Alkylreste mit einer einzelnen oder einem konjugierten System von Äthylenverbindungen und endständiger Phenylgruppe ersetzt sind. Ein H-Atom der ungesättigten Kette ist in γ- oder δ-Stellung zum Äthan-kohlenstoffatom durch Chlor substituiert. Mit gleichem Recht können die Körper auf das symmetrische Tetraphenyläthan bezogen werden, von dem sie sich durch Zwischenschaltung von Äthylenbindungen zwischen Äthan-kohlenstoffatome und 2 symmetrisch gelegene Phenylkerne ableiten.

Ihre rationelle Bezeichnung wird umständlich. Sie sind als *symm.* Diphenyl-di-β-chlor-cinnamenyl-(di-β-[od. δ-]-chlorphenylbutadienyl- bezw. -di-δ-chlor-phenyloctatetrenyl)-äthane zu bezeichnen.

Über Dissoziationserscheinungen bei phenylsubstituierten Äthanen ist Folgendes bekannt:

Hexaphenyläthan ist bei gewöhnlicher Temperatur zu ca. 3 % in benzolischer Lösung in Triphenylmethyl dissoziiert[1]):

$$(C_6H_5)_3C.C(C_6H_5)_3 \rightleftharpoons 2C(C_6H_5)_3.$$

Aber auch schon beim Pentaphenyläthan ist die Dissoziationsfähigkeit vorhanden, nur liegt hier die Temperatur viel höher. Schon Gomberg[2]) gibt an, daß die Substanz keinen scharfen Schmelzpunkt besitzt, sondern dabei Zersetzung erleidet. Tschitschibabin[3]) fand dann letzteres nicht nur bestätigt, sondern zeigte auch, daß beim Schmelzen an der Luft sowie beim Erhitzen in hochsiedenden Lösungsmitteln, wie z. B. Nitrobenzol, starke Oxydation eintritt. Nach seiner Ansicht tritt auch hier Dissoziation ein in Tetraphenyläthan und Hexaphenyläthan:

$$2(C_6H_5)_2.CH.C(C_6H_5)_3 \longrightarrow (C_6H_5)_2.CH.CH.(C_6H_5)_2 + (C_6H_5)_3C.C(C_6H_5)_3.$$

[1]) Wieland, A. **381**, 200 [1911]; ferner Schmidlin, B. **41**, 247 [1908].

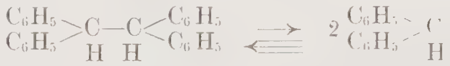
[2]) B. **39**, 1466 [1906].

[3]) B. **40**, 367 [1907].

Experimentell bestätigt wurde diese Ansicht dann durch Schlenk, der nachwies[1]), daß Pentaphenyläthan beim Erhitzen in Benzoesäureester oder Anisol Dissoziation erleidet in Triphenylmethyl und Diphenylmethyl:

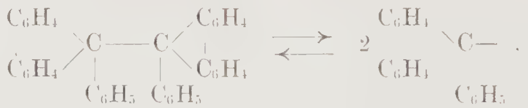
$$(C_6H_5)_2CH-C(C_6H_5)_3.$$

Letzteres polymerisiert sich sofort zu Tetraphenyläthan, das isoliert und identifiziert wurde. Freies Diphenylmethyl ist eben nicht beständig, das Gleichgewicht:

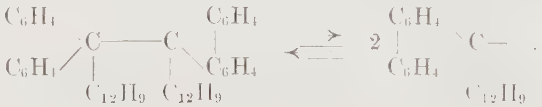


ist hier vorwiegend zugunsten der Bildung von Tetraphenyläthan verschoben.

Ähnliche graduelle Unterschiede, die aber prinzipiell nicht verschieden sind, hat Schlenk[2]) beim Dibiphenylendiphenyläthan und Dibiphenylendibiphenyläthan festgestellt. Während ersteres in hochsiedenden Lösungsmitteln in die freien Methyle dissoziiert:



ist die Neigung zur Dissoziation bei letzterem nur sehr gering:



Schließlich hat neuerdings Schlenk[3]) eine Reihe von Verbindungen, die aber alle sich dem Typus des Triphenylmethyls anschließen, dargestellt und auf ihre Dissoziation in Lösung untersucht. Andersartige Dissoziationserscheinungen sind bei CO-haltigen Abkömmlingen des Triphenylmethyls von Schmidlin[4]) untersucht worden. Auch hierbei ergeben sich Unterschiede. So spaltet Triphenylacetaldehyd (ebenso wie auch Triphenylacetanhydrid und Triphenylacetylchlorid) sehr leicht Kohlenoxyd ab, d. h. der Triphenylrest ist nur locker an die Carbonylgruppe gebunden; während das Pentaphenyläthanol die Hydroxylgruppe ebenso starr gebunden zeigt wie das H-Atom im Pentaphenyläthan.

[1]) B. **43**, 3542 [1910].
[2]) B. **43**, 1755 [1910].
[3]) Ann. **394**, 178 [1912].
[4]) B. **43**, 1137 und 1145 [1910].

Bedenkt man, wie z. B. Ersatz von Phenyl- gegen Cinnamenyl, also Zwischenschaltung von aliphatischen Doppelbindungen die Reaktionsfähigkeit der CO-Gruppe bei Ketonen beeinflußt[1]), so war auch von diesem Gesichtspunkt aus die Darstellung der neuen Äthane aussichtsreich.

Für die Darstellung kommen zwei prinzipiell verschiedene Methoden in Frage. Die eine besteht in der Einwirkung von Schwermetallen auf die Lösungen der Chloride in indifferenten Lösungsmitteln und ist von Gomberg und Schlenk[2]) für die Darstellung zahlreicher Triarylmethyle verwendet worden.

Die andere besteht in der Einwirkung von Jodnatrium, das in Acetonlösung zur Einwirkung kommt, und ist von Finkelstein[3]) ausgebildet worden. Während dieses Reagens bei zahlreichen Chloriden einfach das Chloratom gegen Jod ersetzt, geht in anderen Fällen die Reaktion noch eine Stufe weiter, indem die primär gebildeten Jodide mehr oder weniger leicht Jod abspalten unter Verknüpfung zweier Radikale. Auf diese Weise hat Finkelstein z. B. aus Diphenylbrommethan Tetraphenyläthan dargestellt[3]).

Die Anwendung der letzteren Methode hat die übersichtlichsten Resultate ergeben und sei daher ausführlich besprochen.

Die untersuchten Chloride reagieren außerordentlich rasch mit dem Reagens unter Abscheidung von Jod, und zwar tritt, wie quantitative Versuche zeigten, ein Atom Jod aus. Trotzdem die Jodausscheidung momentan einsetzt, zeigen sich bei näherer Betrachtung Unterschiede, die im allgemeinen mit der auch sonst festgestellten Reaktionsfähigkeit der betreffenden Chloride Hand in Hand gehen. Während z. B. Benzalacetophenonchlorid ca. 1 Stunde braucht (nach Versuchen von Hrn. Neff), ist sie bei Dibenzalaceton in wenigen Augenblicken auch bei —20° beendet.

Trotz dieses scheinbar glatten Verlaufs ist die Ausbeute an Äthan nicht sehr groß, sie übersteigt selten 40 %. Aus den Laugen sind Nebenprodukte bis jetzt nicht isoliert worden. Es ist also nicht ausgeschlossen, daß primär entstehende Methyle sich andersartig verändern.

Die Äthanderivate sind prachtvoll krystallisierte, farblose Körper, welche stets in zwei verschiedenen Krystallformen auftreten, also Dimorphie zeigen. Beide lassen sich ineinander durch Impfen mit der betreffenden Form überführen, doch zeigt die derber krystallisierte Form große Neigung, in die stabilere, in feinen Nadeln

[1]) Straus und Ackermann, B. 42, 1806 [1909].
[2]) Gomberg, B. 33, 3152 [1900]; ferner Schlenk, B. 43, 1754 [1910].
[3]) Finkelstein, B. 43, 1528 [1910].

krystallisierende Form überzugehen. Im allgemeinen sind die Körper ziemlich schwer löslich und geben mit konzentrierter Schwefelsäure keine Farbreaktion.

Eigentümlich ist die Erscheinung, wenn man die Körper in indifferenten, hochsiedenden Lösungsmitteln erhitzt, sie also Bedingungen aussetzt, wie sie zur Erzeugung von Dissoziation auch bei schwer dissoziierten Körpern geeignet sind[1]).

Am besten hat sich die Erscheinung bei den Abkömmlingen des Dibenzalacetons untersuchen lassen. Dabei tritt intensive Gelbfärbung auf, die äußerlich eine Dissoziation vorzutäuschen schien. Tatsächlich tritt aber Abspaltung von 1 Mol. HCl ein, die Reaktion verläuft fast quantitativ und es resultiert ein leuchtend gelber Körper, der nach seiner Analyse aus dem Äthanderivat durch Verlust von 1 Mol. Salzsäure gebildet ist:

$$C_{34}H_{18}Cl_2 \longrightarrow C_{34}H_{17}Cl + HCl.$$

Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt er eine violette Färbung, in Lösung tritt keine Autoxydation ein, doch tingiert sie sehr stark. Hierdurch werden auch Beobachtungen erklärlich, die bei der Molekulargewichtsbestimmung der Äthane gemacht wurden und die ebenfalls anfänglich für Dissoziation zu sprechen schienen. Die Resultate der Bestimmungen zeigten bei Verwendungen von Benzol als Lösungsmittel fast durchweg um ca. $^1/_4$ des theoretischen Wertes zu niedere Werte. Diese Erscheinung ist nur so erklärbar, daß bereits bei gewöhnlicher Temperatur geringe Zersetzung eintritt, die aber abhängt von der Natur des Lösungsmittels, denn in Äthylenbromid wurden normale Werte erhalten. Ebullioskopische Bestimmungen der Äthane werden durch diese Spaltung unmöglich.

Da die Ausbeute an gefärbtem Körper fast quantitativ ist, erscheint es wahrscheinlich, daß der Vorgang an Stelle der Dissoziation eintritt, nicht, daß er — nach Wieland — eine Stabilisierung des dissoziierten Methyls darstellt.

Die Frage nach der Konstitution des gelben Körpers hat in dieser Arbeit nicht gelöst werden können. An und für sich ist die Entstehung intensiv gefärbter Kohlenwasserstoffe — denn das eine Chloratom im Molekül hat für die Farbe geringe Bedeutung auf diesem Wege merkwürdig.

Es wurde zuerst an eine eventuelle Analogie mit einer Beobachtung von Norris[2]) gedacht. Er fand, daß beim Erhitzen

[1]) Tschitschibabin, B. **40**, 367 [1907]; ferner Schlenk, B. 3542 [1910].
[2]) Norris, B. **43**, 2940 [1910].

von Tetraphenyläthylendichlorid für sich auf 170° zum größten Teil 4-Chlortetraphenyläthylen entsteht:

Durch Oxydation des letzteren mit Eisessig-Chromsäure hat er 4-Chlorbenzophenon erhalten. Die Oxydation des gefärbten Körpers mit Eisessig-Chromsäure, wie auch mit Permanganat in Aceton, gab stets reine Benzoesäure in einer Menge, die ungefähr den vorhandenen Phenylkernen entsprach. Eine Kernwanderung des restierenden Chloratoms hat also nicht stattgefunden, und die Färbung scheint durch eine eigenartige Anordnung der aliphatischen Kette zu entstehen.

Dieser Reaktionsverlauf ist nun typisch für die noch weiter untersuchten Chloride. Nur in der Leichtigkeit, mit der die zweite Reaktion, die Abspaltung von Salzsäure einsetzt, zeigen sich Unterschiede. Sie erfolgte bereits teilweise bei der Darstellung der Äthane, so daß diese entweder nur im Gemisch mit den gefärbten Umwandlungsprodukten erhalten wurden, oder daß sie überhaupt nicht mehr zu isolieren waren. Doch ist es nicht ausgeschlossen, daß vorsichtiger gewählte Versuchsbedingungen auch in diesen Fällen dies noch ermöglichen werden.

Nur beim *p,p'*-Dimethoxybenzalacetophenon ließen sich die Produkte der Abspaltung von Salzsäure durch ihre verschiedene Löslichkeit aus dem Gemisch der entstehenden Körper abtrennen. Auffallenderweise war das leuchtend gelb gefärbte, prächtig krystallisierte Hauptprodukt hier von einem farblosen Isomeren begleitet, was in anderen Fällen nicht beobachtet wurde [1].

Aus dem Chlorid des Cinnamylidenacetophenons wurde ein leuchtend orangegelber, groß krystallisierter Körper erhalten. Trotz seines einheitlichen Aussehens stellt er anscheinend ein molekulares Gemisch von Äthanderivat und Salzsäure-Abspaltungsprodukt dar. Ersteres ist daraus nicht isolierbar, wohl aber läßt es sich durch Kochen mit Xylol in das letztere überführen. Dieser einheitliche Körper ist tiefrot gefärbt, seine Lösungen tingieren sehr stark. Er ist völlig verschieden von seinem Isomeren aus dem

[1]) Nach Versuchen von Hrn. Neff bietet die Darstellung des Äthans beim nicht substituierten Benzalacetophenon keine Schwierigkeit. Salzsäure spaltet sich erst nach längerem Kochen in Xylol ab. Auch hier zeigt sich anscheinend Parallelismus mit der Reaktionsfähigkeit der Chloride.

Chlorid des Dibenzalacetons. Mit konzentrierter Schwefelsäure färbt er sich dunkelviolettrot mit braunem Dichroismus.

Schließlich wurde noch das Dicinnamylidenacetonchlorid untersucht. Die Resultate tragen einen vorläufigen Charakter, da zu wenig Material zur Untersuchung vorlag. Es wurde ein leuchtend roter Körper isoliert, in seiner Zusammensetzung ein Analogon der gelben Salzsäure-Abspaltungsprodukte.

Die Aufklärung dieser interessanten Körperklasse gefärbter Kohlenwasserstoffe dürfte am besten einsetzen bei den Abkömmlingen des Benzalacetophenons, wo durch das Vorhandensein nur einer Doppelbindung die Umlagerungsmöglichkeiten viel geringer sind.

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH.Cl.CH = CCl.C_6H_5 \\ \qquad\quad | \\ C_6H_5.CH.Cl.CH = CCl.C_6H_5 \end{array}$$

Die *Einwirkung von Metallen* auf die Ketochloride hat zu den gleichen Körpern geführt. Am besten geeignet erwies sich Quecksilber, das auch nach Gomberg[1]) sehr gut verwendbar ist. Die Einwirkung des Metalls erfolgte durch Schütteln in benzolischer oder ätherischer Lösung, bis kein Chlorid durch seine Farbreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure mehr nachgewiesen werden konnte. Die Lösungen waren leuchtend gelb gefärbt und waren nicht luftempfindlich; dagegen trat durch intensive Belichtung Entfärbung ein, im Dunkeln kehrte die Farbe zum Teil wieder.

Beim Dibenzalaceton wurden mit metallischem Quecksilber die beiden Formen des Äthanderivates, die mit Jodnatrium erhalten worden sind, ebenfalls isoliert; nur war hier die Gefahr der Bildung des durch Salzsäure-Abspaltung entstehenden Produktes viel größer, da die Umsetzung längere Zeit beansprucht. Beim p,p'-Dimethoxybenzalacetophenon wurde aus diesem Grunde nach derselben Methode nur das Produkt der Abspaltung von Salzsäure isoliert.

Merkwürdigerweise wirkt Zinkmetall auf das reine Chlorid aus Dibenzalaceton nicht ein, nur wenn eine Spur Salzsäure oder anhaftendes Oxalylchlorid vorhanden ist, setzt die Reaktion ein und verläuft ebenso wie mit Quecksilber.

Die Verwendung von Kupferpulver[2]) verbietet sich, da hierbei höhere Temperatur angewandt werden muß. Auch für die Darstellung der gefärbten Umwandlungsprodukte eignet es sich nicht, da letztere bei längerem Erhitzen auf höhere Temperatur zersetzt zu werden scheinen.

[1]) B. 33, 3152 [1900].

[2]) Schlenk, A. 372, 2 [1910].

Spezieller Teil.

Über die Ausführung der Messungen.

a) Reinigung des Lösungsmittels.

Das zu den Messungen verwandte Schwefeldioxyd wurde der Bombe entnommen.

Es passierte zunächst eine Sicherheitsflasche, eine Spiralwaschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure, einen Bimsstein-Trockenturm mit konzentrierter Schwefelsäure und dann ein U-förmig gebogenes Rohr mit Glaswolle, um mitgerissene Schwefelsäure zurückzuhalten, und wurde dann in gewöhnlichen, gut ausgedämpften Sodawasserflaschen unter Kühlung mit Kältemischung verdichtet.

Die ganze Apparatur stand unter dem Druck einer Quecksilbersperre von 15 cm Höhe, die kurz vor der Aufnahmeflasche für das Schwefeldioxyd eingeschaltet war und gleichzeitig als Sicherheitsventil diente. Der Strom wird so reguliert, daß in etwa 8 Stunden eine Flasche (ca. 300 ccm) voll kondensiert ist. Das verflüssigte Schwefeldioxyd stand dann 24 Stunden über Phosphorpentoxyd und wurde dann in eine zweite, sorgfältig ausgedämpfte und peinlichst getrocknete Flasche umdestilliert. Die Verbindung beider Flaschen hierzu erfolgte unter Vermeidung von Gummiligaturen durch einen langen, ⊔-förmigen Glasbügel, der in der Mitte, in einer Erweiterung, eine längere, dichte und sorgfältig trocken gehaltene Schicht von Glaswolle enthielt.

Diese Reinigungsmethode ist im Prinzip der von Walden[1]) angegebenen gleich. Ein Unterschied besteht nur insofern, als Walden eine weitere Reinigung des Schwefeldioxyds durch Überdestillieren in das Meßgefäß erzielte, während hier, wie weiter unten beschrieben wird, das Schwefeldioxyd einfach nach Art der Spritzflasche in das Meßgefäß übergedrückt wurde. Daher sind auch die Werte für die spezifische Leitfähigkeit des Lösungsmittels

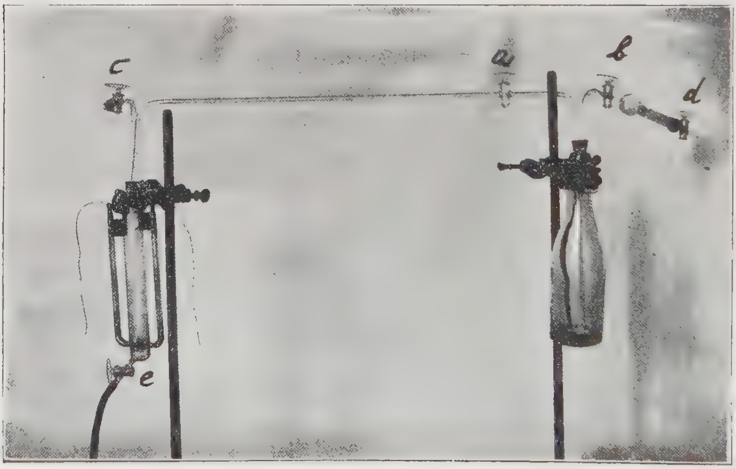
[1]) Ztschr. f. anorg. Chem. XXX, 153 [1902].

durchweg größer als die von Walden. Sie schwanken zwischen 0.3 bis $0.6 \cdot 10^{-4}\,\Omega$, sind aber meistens kleiner; der genaue Wert konnte dann, da er außerhalb des Meßbereichs der Brücke lag, nicht genau ermittelt werden. Walden gibt für sein zu den Messungen verwandtes Schwefeldioxyd einen etwa 10-fach kleineren Wert an.

b) Das Meßgefäß.

Das Meßgefäß entspricht im wesentlichen dem Modell, das von Straus und Ecker[1]) kurz beschrieben wurde; nur wurde der Hahn so angesetzt, daß er eine völlige Entleerung des Gefäßes ermöglichte, was sich für das der Messung vorangehende Abspülen der Elektroden als vorteilhaft erwies. Es faßte ca. 60 ccm und war bis zu 20 ccm von ccm zu ccm graduiert; die Elektroden bestanden aus starkem Platinblech (1×2 cm); sie wurden mit der Lummer-Kurlbaumschen Platinlösung[2]) platiniert. Die Kapazität des Gefäßes wurde mit $^1/_{50}$-*n*. KCl-Lösung bei 25° bestimmt und die Konstanz des erhaltenen Wertes durch wiederholte Bestimmungen kontrolliert.

Der Apparat und seine Verbindung mit dem Vorratsgefäß erhellt aus beifolgender Abbildung:



Die Zuleitung des flüssigen Schwefeldioxyds aus dem Vorratsgefäß erfolgte durch einen 50 cm langen Glasbügel, der auf der anderen Seite bis auf den Boden der Vorratsflasche reichte und

[1]) B. 39, 2992 [1906].

[2]) Kohlrausch-Holborn, Leitverm. d. Elektrolyte [1898], S. 9.

am Ausgange einen Hahn *a* trug. Seine Länge bedingte eine große Elastizität, die im Verein mit den beiden doppelt durchbohrten Gummistopfen geringe Verschiebungen ohne Gefahr des Zerbrechens gestatteten. Vorratsgefäß sowie Meßgefäß trugen je einen Auslaßhahn *b* bezw. *c* mit Chlorcalciumverschluß zur Druckentlastung. Bei geöffneten Hähnen *a* und *c* und geschlossenem Hahn *b* drückte sich das flüssige Schwefeldioxyd selbsttätig in das Meßgefäß über. Der untere Teil des Meßgefäßes stand dabei in Kältemischung. Die Entleerung des Meßgefäßes erfolgte durch den Hahn *e* bei geschlossenen Hähnen *a* und *c* durch einen dickwandigen Schlauch zunächst in eine trockne und saubere Saugflasche, die gegen Außenfeuchtigkeit ein Chlorcalciumrohr trug. Aus dieser Vorlage konnte das flüssige Schwefeldioxyd ruhig abdampfen und wurde zum Teil von vorgelegter starker Natronlauge absorbiert, zum Teil in den Abzug geleitet.

c) Ausführung der Messung.

Im Gegensatz zu der von Walden gebrauchten Methode der Verdünnung durch Wägen des Meßgefäßes nebst Schwefeldioxyd wurde vorgezogen, in der üblichen Weise zu verdünnen durch Herauslassen eines Teils der Lösung und Neuauffüllen mit Schwefeldioxyd, nachdem es sich gezeigt hatte, daß sich das Zugeben des flüssigen Schwefeldioxyds durch passende Regulierung des Hahnes *a* (cf. oben) leicht dosieren ließ. Die Ablesung ließ sich leicht auf $^1/_{10}$ ccm genau ermöglichen und zwar wurde stets der untere Meniscus abgelesen unter Zuhülfenahme einer elektrischen Taschenlampe. Nur selten waren die Lösungen so intensiv gefärbt, daß der obere Meniscus abgelesen werden mußte; es wurde dann später, sobald der untere Meniscus ablesbar war, eine Korrektion angebracht.

Es wurde zunächst so verfahren, daß die Elektroden gut mit Schwefeldioxyd abgespült wurden (2—3-mal), dann wurde die Leitfähigkeit des Schwefeldioxyds selbst gemessen. Meistens lag der Wert derselben außerhalb der Meßbrücke; in den Fällen, in denen nur schwach leitende Substanzen gemessen wurden, wurde die spezifische Leitfähigkeit des Schwefeldioxyds abgezogen.

Das Einfüllen der Substanz geschah stets zu zweit, der eine bediente den Verschlußstopfen des Meßgefäßes, der nur für einige Sekunden entfernt zu werden brauchte, während dessen der andere rasch aus einem langen Wägeröhrchen die abgewogene Substanzmenge einschüttete. Dann blieb der Apparat dauernd mit Drahtligaturen verschlossen. Zunächst wurde etwa an den Wandungen haftende Substanz durch erneute Zugabe von Lösungsmittel her-

untergespült, dann zum bestimmten Volumen aufgefüllt. Das gleichförmige Durchmischen der Lösung geschah durch einen einfachen Kniff. Es zeigte sich, daß geringe Reibung am Auslaßhahne durch Drehen desselben als Siedestein wirkte. Das Aufsieden mischte dann die Lösung.

Die Messung geschah stets bei 0°. Zu diesem Zwecke wurde die Kältemischung, die man zum Ein und Nachfüllen benötigte, entfernt, rasch mit etwas Eiswasser abgespült und ein großer Eisthermostat untergeschoben. Letzterer bestand aus einer genügend großen, umgekehrten Exsiccatorglocke. Die Änderung des Volumens der Lösung durch die Erwärmung auf 0° betrug dabei 0.2—0.3 ccm.

Als Meßbrücke diente eine solche von Hartmann & Braun mit Vergleichswiderständen bis zu 1000 Ω, an die noch ein Vergleichswiderstand von 10000 Ω angeschlossen werden konnte.

Bei den im Folgenden mitgeteilten einzelnen Messungen sind stets mindestens zwei unabhängige Messungsreihen, die zum Teil mit verschiedenen Präparaten durchgeführt wurden, angegeben. Die zu den im theoretischen Teil besprochenen Kurven verwendeten Reihen sind jeweils mit einem * bezeichnet.

Bei den Verbindungen, bei denen eine anfangs beobachtete Leitfähigkeit eine auf Zersetzung zurückführende zeitliche Abnahme zeigte (cf. den theoretischen Teil), sind die Einzelwerte in einer Zeittabelle zusammengestellt.

Die Messungen sind im Folgenden nach den Ketonen geordnet, von denen sich die Körper ableiten.

Einzelmessungen.

I. Abkömmlinge des Benzophenons, $C_6H_5.CO.C_6H_5$.

1. *p,p'*-Dimethoxybenzophenon, $H_3CO.C_6H_4.CO.C_6H_4.OCH_3$.

Die Darstellung des Präparates erfolgte nach den Angaben von Schnackenberg und Scholl[1]). Es wurde zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 143/144°. Der für das reine Schwefeldioxyd gemessene Wert betrug: $\lambda\, SO_2 < 5.0 \cdot 10^{-5}\ \Omega$. Leitfähigkeit der Lösung: $v = 28.5$; $\lambda = 2.5 \cdot 10^{-5}\ \Omega$. Die Lösung war völlig farblos. Die geringe Änderung des Leitfähigkeitswertes kann von geringen Verunreinigungen der Substanz herrühren. Das Präparat zeigt also wohl keine Eigenleitfähigkeit.

[1]) B. 36, 654 [1903].

2. Chlorid des *p,p'*-Dimethoxybenzophenons[1]), $H_3CO.C_6H_4.CCl_2.C_6H_4.OCH_3$.

Die Angaben über die Darstellung des Chlorids sind noch unveröffentlicht. Nach einer freundlichen Privatmitteilung von Prof. Staudinger erfolgte die Herstellung aus dem Keton durch ca. 2-stündiges Erhitzen mit Oxalylchlorid ohne Lösungsmittel. Die Reinigung bietet wegen der enormen Empfindlichkeit des Chlorids gegen Feuchtigkeit Schwierigkeiten und ist stets mit großen Verlusten verknüpft. Schmelzpunkt bei langsamem Erhitzen: 98—100°.

Die erste Messungsreihe wurde mit einem einmal aus Schwefelkohlenstoff-Petroläther krystallisierten Präparat ausgeführt. Das zur zweiten Reihe verwendete Präparat war nochmals aus Schwefelkohlenstoff-Petroläther umkrystallisiert und dann mit vorgelegtem Natronkalkrohr ½ Stunde im Vakuum bei 30° getrocknet worden. Der Schmelzpunkt war unverändert.

Die Eigenleitfähigkeit des Schwefeldioxyds konnte im Verhältnis zu der großen Leitfähigkeit der Lösungen des Chlorids vernachlässigt werden und wurde daher nicht in Abzug gebracht.

Messungsreihen:

1.		2.	
v	μ	v	μ
30.14	80.91	31.29	77.0
60.89	89.90	63.84	87.0
123.0	99.67	132.15	95.95
248.5	110.8	265.6	108.6
514.3	120.1	541.8	121.0
1049 2	134.0	1165.8	131.3
2151	141.5	3745	187.7
4302	142.9	11122	205.24
		30252	211.55

Die Farbe der Lösung des Chlorids in Schwefeldioxyd war zuerst dunkelrot, zuletzt hellrot mit gelbrotem Dichroismus.

3. *p,p'*-Dimethoxydiphenylmonochlormethan, $H_3CO.C_6H_4.CHCl.C_6H_4.OCH_3$.

Die Darstellung des noch nicht beschriebenen Chlormethans erfolgte aus dem zugehörigen Benzhydrol durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die mit Chlorcalcium versetzte benzolische Lösung. Das nach den Angaben von Schnackenberg und Scholl[2])

---

[1]) B. **44**, 1641 [1911].
[2]) B. 36, 654 [1903].

dargestellte p,p'-Dimethoxybenzhydrol wurde aus Äther-Petroläther (Sdp. 60/75°) umkrystallisiert. Schmp. 69/70°.

10 g Benzhydrol wurden in 100 ccm Benzol gelöst, Chlorcalcium zugesetzt und unter Eiskühlung Chlorwasserstoff eingeleitet. Es erfolgte sofort Trübung der Lösung, das Chlorcalcium färbte sich rötlich an, und zum Schluß war die Lösung schön rötlich gefärbt. Nach 4-stündigem Stehen wurde der Überschuß gelösten Chlorwasserstoffs abgesaugt, die Lösung unter Feuchtigkeitsabschluß filtriert und das Benzol im Vakuum abgesaugt. Der Rückstand erstarrte völlig zu weißen, derben Krusten. Schmelzpunkt des Rohprodukts: 80/81°. Die Ausbeute ist quantitativ.

Das Rohprodukt wurde aus Petroläther 75/95° umkrystallisiert. Schmp. 82/82.5°. Der Analyse zufolge enthielt es ca. 1% zuviel Cl. Das Chlormethan wurde dann ca. ½ Stunde lang im Vakuum mit vorgeschaltetem Natronkalkrohr im Wasserbade auf Schmelztemperatur erhitzt und nochmals aus Petroläther 75/95° umkrystallisiert. Das so erhaltene Produkt wurde dann noch bei 50° im Vakuum 1 Stunde getrocknet.

Leicht löslich in allen Lösungsmitteln außer Petroläther.

0.1748 g Sbst.: 0.4291 g CO_2, 0.0919 g H_2O. — 0.2029 g Sbst.: 0.1094 g AgCl.

$C_{15}H_{15}ClO_2$. Ber. C 68.57, H 5.71, Cl 13.52.
Gef. » 68.52, » 5.88, » 13.33.

Die erste Messungsreihe bezieht sich auf das Präparat mit etwas zu hohem Chlorgehalt (cf. oben), die zweite auf das analysenreine Präparat.

1. v	1. μ	2. v	2. μ
26.79	4.842	27.14	5.114
53.57	6.652	58.35	7.177
110.9	9.505	119.6	9.932
227.3	13.13	235.6	13.32
466.0	18.21	470.1	18.10
927.4	24.64	958.9	24.98
2828.5	40.41	1975	34.08
8627	65.5	3941	44.38
24155	100.3	11626	70.21

Der sofort nach dem Lösen abgelesene Wert sank zuerst etwas, blieb dann aber nach 10' konstant. Bei den folgenden Verdünnungen trat diese Erscheinung nicht mehr auf, wenn die erste Ablesung erst nach 5' erfolgte. Die Eigenleitfähigkeit des Schwefeldioxyds konnte hier vernachlässigt werden. Der Körper löste sich in Schwefeldioxyd sehr rasch. Die Farbe der Lösung war gelbrot mit rotem Dichroismus.

4. Diphenylchlormethan, $C_6H_5.CHCl.C_6H_5$.

Das Präparat wurde nach Centralblatt 1907, 1, 477 dargestellt und zur Messung nochmals frisch im Vakuum destilliert. Die konstant bei 165° (17 mm Druck unkorr.) siedende Fraktion wurde verwendet.

Das verwendete Schwefeldioxyd zeigte eine Leitfähigkeit von $\lambda = 2.0 . 10^{-5}\ \Omega$ vor der Messung. Bei einer molekularen Konzentration von $v = 34.31$ zeigte die Lösung des Präparates in Schwefeldioxyd den unveränderten Wert: $\lambda = 2.0 . 10^{-5}\ \Omega$.

Einige Reaktionen des Diphenylchlormethans:

1. Mit konzentrierter Schwefelsäure erfolgte rotgelbe, intensive Färbung unter Entwicklung von Chlorwasserstoff. Die Lösung wird bald trüb und mehr bräunlich gefärbt. 2. Eine ätherische Quecksilberchloridlösung gibt mit einer ätherischen Diphenylchlormethanlösung keinen Niederschlag. 3. Eine benzolische Diphenylchlormethanlösung färbt sich auf Zusatz von Zinntetrachlorid gelb, doch nicht sehr intensiv; ohne Verdünnungsmittel ist das Gemisch orangegelb gefärbt, scheidet jedoch auch in Kältemischung nichts aus. Nach längerem Stehen erfolgen Ansätze von roten, derben Krystallen.

5. Chlorid des 4.4'-Diphenylbenzophenons, $C_6H_5.C_6H_4.CCl_2.C_6H_4.C_6H_5$.

a) Darstellung des 4.4'-Diphenylbenzophenons [1]. Eine fast quantitative Ausbeute erhält man nach folgender Vorschrift:

80 g (= 1 Mol.) gepulvertes Aluminiumchlorid werden mit 125 ccm Schwefelkohlenstoff übergossen und in einer Eis-Kochsalz-Mischung gut eingekühlt. In diese Mischung werden 42 ccm (60 g = 1.2 Mol.) vorher in einer Einschmelzröhre verdichtetes Phosgen hineindestilliert. Dann läßt man eine Lösung von 77 g Diphenyl in Schwefelkohlenstoff eintropfen. Zunächst erfolgt keine merkbare Reaktion, allmählich entweicht Chlorwasserstoff. Das Ganze bleibt bis zum Zergehen der Kältemischung in dieser, dann bei Zimmertemperatur 30 Stunden stehen, zum Schluß wird kurze Zeit auf 50° erwärmt. Der Schwefelkohlenstoff wird dann von der tiefgefärbten Aluminiumverbindung abgegossen und letztere mit wenig Schwefelkohlenstoff nachgewaschen. Die Aluminiumverbindung liefert beim Zersetzen mit Eis ein festes grünliches Produkt, das mit Wasserdampf destilliert wird, um noch Spuren anhaftenden Diphenyls zu entfernen. Ausbeute an scharf getrocknetem Rohketon: 72 g = 83% der Theorie. Schmp. 225°. Aus Tetra-

[1] Adam, A. ch. [6] **15**, 258 [1888].

chloräthylen umkrystallisiert bildet das Keton feine Blättchen vom Schmp. 228°. Die Farbreaktion mit konzentrierter H_2SO_4 ist gelb.

b) Darstellung des Chlorids. Das noch unbekannte Chlorid entsteht durch Zusammenschmelzen des Ketons mit Phosphorpentachlorid. 8.2 g Keton werden mit 6 g PCl_5 (für 1 Mol. ber. = 5.2 g) auf 140° erhitzt. Wenn alles geschmolzen ist, läßt man die Schmelze noch 10 Minuten bei dieser Temperatur und saugt dann das Phosphoroxychlorid im Vakuum ab. Beim Erkalten hinterbleibt ein fester, krystallinischer Kuchen. Das Rohprodukt wird zur Entfernung noch anhaftenden Phosphoroxychlorids mit Petroläther (Sdp. 40—60°) in einer Reibschale gut zerrieben, abgesaugt und mehrmals mit Petroläther (Sdp. 20—40°) nachgewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum bildet das Produkt ein violettes Pulver vom Schmp. 125—130°. Die Schmelze ist infolge noch beigemengten Ketons nicht klar. Die Klarheit der Schmelze ist ein Kriterium für die Reinheit, da schon geringe Spuren des hochschmelzenden Ketons eine trübe Schmelze verursachen. Die Reinigung des Chlorids bietet große Schwierigkeiten, da die geringsten Spuren Feuchtigkeit Bildung von Keton veranlassen, das trotz seiner Schwerlöslichkeit in allen Lösungsmitteln nur schwer völlig von dem Chlorid getrennt werden kann. Zur Reinigung wird das Rohprodukt in Äther gelöst. Dabei bleibt etwa 1 g sicher noch etwas Chlorid enthaltendes, grünliches Pulver ungelöst. Nach dem Filtrieren wird der Äther im Vakuum auf etwa $^1/_3$ des ursprünglichen Volumens konzentriert. Es erfolgt dann eine rasch beginnende Krystallisation rein weißer, glänzender Prismen (Schmp. 135—136°). Die Krystallisation muß rechtzeitig unterbrochen werden, da nach längerem Stehen stets etwas Keton sich ausscheidet. Die Reaktion des Chlorids mit konzentrierter Schwefelsäure ist blaugrün.

0.2560 g Sbst.: 0.1930 g AgCl. — 0.1812 g Sbst.: 0.5102 g CO_2, 0.0778 g H_2O.

$C_{25}H_{18}Cl_2$.	Ber. C 77.09,	H 4.63,	Cl 18.26.
	Gef. » 76.80,	» 4.77,	» 18.65.

c) Verseifung zu Keton. 1 g reines Chlorid wird in 10 ccm Benzol gelöst. Dazu werden auf einmal 75 ccm Methylalkohol gegeben. Die farblose Lösung scheidet nach ca. 5 Minuten silberglänzende, weiße Blättchen ab, die abfiltriert und mit Alkohol nachgewaschen wurden. Ihre Menge betrug 0.85 g. Der Schmelzpunkt (233—234°) sowie die Mischprobe ergaben, daß reines Keton vorlag. Auf diesem Wege erhält man das Keton vollkommen rein, während sonst eine geringe, es begleitende grünliche Verunreinigung durch Krystallisation nicht abzutrennen ist.

Mit *Wasser* reagiert das Chlorid unter den von Straus und Hüssy angegebenen Bedingungen nach 24-stündigem Schütteln nicht.

Verwendet wurden 0.9882 g in 150 ccm absolutem Äther und 250 ccm äthergesättigtem Wasser. Nach 24 Stdn. war der Äther farblos und gab mit konzentrierter Schwefelsäure eine rein blaue Farbreaktion. Nach dem Abdestillieren des Äthers im Vakuum hinterblieb ein direkt fester Rückstand vom Aussehen des Chlorids. Schmp. 133—135°.

d) Leitfähigkeit des Chlorids in flüssigem Schwefeldioxyd. Die zu den Messungen verwendeten verschiedenen Präparate waren jedes zweimal aus Schwefelkohlenstoff-Petroläther und einmal aus Äther durch Lösen und Konzentrieren im Vakuum gereinigt. Schmp. 135—136°; 136.5° klare Schmelze. Bei beiden Messungsreihen ist eine Eigenleitfähigkeit des Schwefeldioxyds von $\lambda = 1.8 \cdot 10^{-5}\ \Omega$ in Abzug gebracht.

1.		2.	
v	μ	v	μ
58.26	0.0204	55.38	0.0189
82.42	0.0252	83.20	0.0222
185.44	0.0311	171.4	0.0280

Die Farbe der Lösung des Chlorids in Schwefeldioxyd ist rein blau mit rotem Dichroismus.

6. Chlorid des Fluorenons[1], $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!> CCl_2$.

Das Präparat war aus Fluorenon mit PCl_5 dargestellt worden. Das reine Produkt wurde nochmals aus Petroläther umkrystallisiert. Es war rein weiß. Schmp. 102—102.5°. Die Leitfähigkeit des reinen Schwefeldioxyds vor der Messung betrug: $\lambda = 1.9 \cdot 10^{-5}\ \Omega$; nach erfolgter Lösung des Chlorids wurde bei einer Konzentration von $v = 27.16$ abgelesen: $\lambda = 1.9 \cdot 10^{-5}\ \Omega$. Das Chlorid zeigt also keine Leitfähigkeit. Es löste sich in Schwefeldioxyd völlig farblos. In der folgenden Tabelle ist die Umsetzungsgeschwindigkeit des Chlorids mit Wasser nach der Methode von Straus und Hüssy bestimmt. Für die Beurteilung der Werte gilt natürlich das Gleiche, was dort[2]) über das Chlorid des Benzophenons gesagt ist. Angewandte Substanz: 0.104 g in 150 ccm Äther und 250 ccm äthergesättigtem Wasser. ($t = 19°$.)

---

[1]) Norris, B. **43**, 2948 [1910].

[2]) Straus und Hüssy, B. **42**, 2174, 2175 [1909].

Zeit Stunden	Verbrauch ccm $^n/_{10}$-KOH (korr.) gefunden pro 25 ccm	Verbrauch ccm $^n/_{10}$-KOH (korr.) auf Gesamtlösung berechnet	Abgespaltenes Cl in Proz. d. Theorie
$^1/_4$	—	—	—
$^1/_2$	0.0527	0.4741	0.536
1	0.1054	0.8955	1.012
3	0.1580	1.2642	1.428
8	0.5794	3.7926	4.285
24	1.6329	9.0600	10.240
48	2.3704	12.0100	13.560

Ber. für 2 Cl: 30.21.

Wurde die ätherische Lösung jetzt aufgearbeitet, so bestand der Rückstand nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther (Sdp. 60—75°) deutlich aus zweierlei Krystallen, die durch mechanisches Auslesen möglichst getrennt und durch nochmalige Krystallisation gereinigt werden konnten. Ein Teil bildete gelbe Nadeln von Fluorenon (Schmp. 82—83°, Mischprobe), der andere derbe weiße Krystalle von unverändertem Chlorid (Schmp. 101—102°, Mischprobe).

Auch mit Methylalkohol reagiert das Chlorid überraschend langsam. In den folgenden Versuchen wurde die Substanz in 10 ccm Benzol gelöst und mit 75 ccm Methylalkohol versetzt. Nach der angegebenen Zeit wurde in der üblichen Weise die abgespaltene Salzsäure titrimetrisch bestimmt.

Zeit Stunden	Angew. Substanz g	Verbrauch ccm $^n/_{10}$-KOH (korr.)	Abgespaltenes Cl in Proz. d. Theorie
1. $^1/_4$	0.5102	1.5803	3.64
2. 2	0.4628	6.5317	16.59
3. 24	0.4998	30.868	72.58

Ber. für 2 Cl: 30.21 %. t = 20—22°.

Bei Versuch 1. war der Äther farblos, bei 2. deutlich gelblich (Fluorenonbildung), bei Versuch 3. war hauptsächlich Fluorenon gebildet (Schmp. 82—83°), das Rohprodukt enthielt aber noch unverändertes Chlorid.

II. Abkömmlinge des Benzalacetophenons, $C_6H_5.CH:CH.CO.C_6H_5$.

1. Chlorid des Benzalacetophenons[1]), $C_6H_5.CHCl.CH:CCl.C_6H_5$.

Das Chlorid wurde nach den Angaben von Staudinger[1]) dargestellt und dreimal aus Petroläther umkrystallisiert. Das

[1]) B. **42**, 3975 [1909].

Präparat war schwach bräunlich gefärbt und schmolz bei 37.5—38.5°. Die beiden Messungsreihen sind mit dem gleichen Präparat ausgeführt. Die Eigenleitfähigkeit des Schwefeldioxyds ist bei Reihe 1. mit $\lambda = 3.0 . 10^{-5}\ \Omega$ und bei Reihe 2. mit $\lambda = 2.0 . 10^{-5}\ \Omega$ in Abzug gebracht.

1.		2.	
v	μ	v	μ
18.66	0.0537	25.92	0.0602
29.45	0.0668	39.13	0.0685
44.50	0.0685	80.62	0.0856

Die Farbe der Lösung war rosa mit orangegelbem Dichroismus und trat deutlich hervor.

2. Chlorid des p,p'-Dichlorbenzalacetophenons[1]),
$Cl.C_6H_4.CHCl.CH:CCl.C_6H_4.Cl$.

Die Darstellung des Chlorids erfolgte nach den Angaben von Straus und Ackermann[1]). Schmp. 55—55½°. Wegen der geringen Leitfähigkeit wurde nur eine Reihe aufgenommen. Die Eigenleitfähigkeit des Schwefeldioxyds ist mit $\lambda = 2.8 . 10^{-5}\ \Omega$ in Abzug gebracht.

v	μ
32.31	0.0297
56.0	0.0397

Die Lösung des Chlorids in Schwefeldioxyd erfolgte sofort. Die Farbe der Lösung war ganz schwach rosa. Diese Beobachtung steht im Widerspruch zu der Angabe von Straus und Ackermann[2]), wonach die Lösung vollkommen farblos sein soll. Die neuere Beobachtung wurde daher genau kontrolliert. Ich stellte fest, daß einmal die Elektroden ohne Einfluß sind, da eine in einfachem Glasgefäß hergestellte Lösung von 0.21 g Chlorid in 20 ccm Schwefeldioxyd ebenfalls deutlich gefärbt war. Ferner überzeugte ich mich in diesem Falle noch besonders von der Abwesenheit analytisch nachweisbarer Mengen Schwefelsäure. Zu diesem Zweck wurde das krystallisierte Chlorid, wie es nach dem Abdunsten des Schwefeldioxyds hinterblieb, mit Wasser digeriert und dieses mit $BaCl_2$ in salzsaurer Lösung geprüft. Es muß also angenommen werden, daß entweder Straus und Ackermann eine zu verdünnte Lösung zur Prüfung verwendeten, oder daß vielleicht eine geringe Eigenfarbe des Chlorids die geringe Rosafärbung kompensierte.

[1]) Straus und Ackermann, B. **42**, 1813 [1909].

3. Chlorobromid des *p,p'*-Dichlorbenzalacetophenons[1]), $Cl.C_6H_4.CHBr.CH:CCl.C_6H_4.Cl$[2]).

Die Darstellung erfolgte nach den Angaben von Straus[1]). Schmp. 96½—97°. Bei der ersten Reihe ist eine Eigenleitfähigkeit des Schwefeldioxyds von $4.5.10^{-5}$ Ω in Abzug gebracht, bei der zweiten Reihe ein Wert von $4.0.10^{-5}$ Ω.

1.		2.	
v	μ	v	μ
31.33	0.1436	32.23	0.1816
49.47	0.1804	50.77	0.2055
75.45	0.2196	76.15	0.2339
111.3	0.2564	129.46	0.2752

Die Farbe der Lösung war schön rotstichig blau, doch nicht sehr intensiv. In weniger wie 19 ccm Schwefeldioxyd ging die angewandte Menge Substanz nicht in Lösung.

4. *p,p'*-Dimethoxybenzalacetophenon[3]), $H_3CO.C_6H_4.CH:CH.C:O.C_6H_4.OCH_3$.

Das Keton war aus Alkohol umkrystallisiert worden. Schmp. 100.2—101°. Die Eigenleitfähigkeit des Schwefeldioxyds war $5.0.10^{-5}$ Ω und wurde daher nicht in Abzug gebracht.

v	μ
31.38	0.0696
57.59	0.0732

Die Farbe der Lösung in Schwefeldioxyd war viel intensiver gelb wie eine zum Vergleich dargestellte alkoholische Lösung gleicher Konzentration.

5. Chlorid des *p,p'*-Dimethoxybenzalacetophenons, $H_3CO.C_6H_4.CHCl.CH:CCl.C_6H_4.OCH_3$.

Das Chlorid war nach den Angaben von Straus und Krier[4]) dargestellt und mehrmals aus Schwefelkohlenstoff-Petroläther krystallisiert worden. Es war rein weiß. Schmp. 77—78°. Die beiden Messungsreihen sind mit zwei verschiedenen Präparaten ausgeführt. Der Schmelzpunkt war bei beiden unverändert. Die Eigenleitfähigkeit des Schwefeldioxyds ist nicht in Abzug gebracht.

[1]) Straus, A. **370**, 315 [1909].

[2]) Über die feinere Konstitution der Chlorobromide cf. Straus, A. **393**, 268 ff. [1912].

[3]) A. **374**, 139 [1910].

[4]) A. **374**, 141 [1910].

Messungsreihen:

1.[1] v	μ	2. v	μ
22.32	74.13	22.57	76.71
35.24	81.42	34.19	82.72
52.85	87.78	53.69	89.53
80.60	93.12	80.53	95.67
123.7	99.63	122.4	103.4
185.6	106.75	195.2	111.6
283.9	114.3	295.8	120.0
443.0	122 6	448.1	128.0
666.7	130.3	683.4	136.9
1020.0	138.4	1062.7	146.3

Die konzentrierte Lösung war tief violett gefärbt, so daß mit der Lampe das Volumen kaum abzulesen war. Bei großer Verdünnung wird die Farbe rein blau mit violettrotem Dichroismus.

6. Chlorobromid des *p,p'*-Dimethoxybenzalacetophenons, $H_3CO.C_6H_4.CHBr.CH:CCl.C_6H_4.OCH_3$.

Die Darstellung des Präparates erfolgte nach der von Straus und Krier[2]) angegebenen Methode. 1.2628 g Chlorid und 1.6108 g Bromid wurden gemischt, 1 Stunde an der Pumpe evakuiert und $^1/_4$ Stunde zusammengeschmolzen. Über Nacht war das Produkt unter Petroläther krystallisiert. Darauf wurde es zweimal aus Schwefelkohlenstoff-Petroläther umkrystallisiert. Schmp. 70—71°. Die beiden Messungsreihen sind mit dem gleichen Präparat ausgeführt worden. Die Eigenleitfähigkeit des Schwefeldioxyds konnte vernachlässigt werden. Die Farbe der Lösung war intensiv violett.

1. v	μ	2[3]). v	μ
19.33	82.83	20.86	86.89
31.02	93 68	31.13	92.96
46.53	99.72	47.17	98.23
72.60	104 84	72.40	104.0
106.0	110.45	110.06	109.94
156.4	116.2	166.7	116.9
218.7	121.1	258.9	123.8
295.2	125.3	346.9	128.0
		527.8	134.1
		916.2	141.5

[1]) In Tabelle I des allgemeinen Teils sind beide Reihen in Kurvenform gezeichnet. Es entspricht I1 und I2 dort den Reihen 1 und 2 hier. Ferner ist Reihe 1. in Tabelle VII als Kurve 2. nochmals gezeichnet.

[2]) A. **374**, 197 [1910].

[3]) Ist als Kurve in Tabelle IX aufgenommen.

7. Dibromid des *p,p'*-Dimethoxybenzalacetophenons[1]),
$H_3CO.C_6H_4.CHBr.CH:CHBr.C_6H_4.OCH_3$.

Die Darstellung des Dibromids erfolgte nach den Angaben von Straus[1]). Schmp. 63—64°. Die beiden Messungsreihen sind mit zwei Präparaten gesonderter Herstellung ausgeführt. Der Schmelzpunkt ist bei beiden Produkten derselbe. Die Eigenleitfähigkeit des Schwefeldioxyds brauchte nicht abgezogen zu werden. Die Farbe der Lösung war zunächst prachtvoll blauviolett, in starker Verdünnung rein indigoblau. Aus dem abgelassenen Schwefeldioxyd krystallisierte in der Vorlage das grüne Additionsprodukt[2]).

1.		2[3]).	
v	μ	v	μ
21.78	61.564	31.74	91.68
31.41	88.80	47.85	97.81
49.94	96.45	72.02	103.44
75.66	101.4	108.0	109.56
112.74	108.54	165.82	115.95
162.9	112.10	250.4	124.13
246.0	117.5	379.3	129.9
377.6	125.4	556.4	135.6
575.9	131.9	789.0	142.6
878.7	136.95	1153.3	147.3
1379.4	144.44	1932.0	155.5

III. Abkömmlinge des Dibenzalacetons,
$C_6H_5.CH:CH.CO.CH:CH.C_6H_5$.

1. Dibenzalaceton.

Das Präparat wurde aus Essigester umkrystallisiert. Schmp. 112—113° Die Leitfähigkeit des Schwefeldioxyds vor der Messung betrug $\lambda = 1.7 \cdot 10^{-5}\ \Omega$. Nach erfolgter Lösung der Substanz wurde bei einer Konzentration von v = 25.26, $\lambda = 1.3 \cdot 10^{-5}\ \Omega$ abgelesen. Eine Leitfähigkeit kann man also dem Dibenzalaceton nicht zuerkennen. Die Lösung in Schwefeldioxyd war durchaus nicht tiefer gefärbt wie eine Lösung von 0.1 g Keton in 10 ccm Äthylalkohol, eher heller.

2. Chlorid des Dibenzalacetons[4]),
$C_6H_5.CHCl.CH:CCl.CH:CH.C_6H_5$.

Das Präparat wurde mit Oxalylchlorid dargestellt[5]) und einmal aus Äther-Petroläther, zweimal aus Äther umkrystallisiert.

[1]) Straus, A. **374**, 164 [1910]. [2]) Straus, A. **374**, 175 [1910].
[3]) Ist als Kurve in Tabelle IX aufgenommen.
[4]) Straus und Ecker, B. **39**, 2988 [1906].
[5]) Staudinger, B. **42**, 3966 [1909].

Schmp. 77—77.5°. Die beiden Messungsreihen sind mit zwei verschiedenen Präparaten von gleichem Schmelzpunkt ausgeführt worden. Bei der ersten Reihe wurde eine Eigenleitfähigkeit des Schwefeldioxyds von $\lambda = 2.2 \, . \, 10^{-5} \, \Omega$, bei der zweiten Reihe von $\lambda = 3.0 \, . \, 10^{-5} \, \Omega$ in Abzug gebracht. Die Lösung erfolgte rasch, die Farbe der Lösung war blauviolett mit rotvioletter Fluorescenz[1]).

1.		2.	
v	μ	v	μ
17.71	0.553	17.70	0.536
26.38	0.593	25.93	0.549
40.63	0.643	38.24	0.605
60.54	0.750	56.41	0.684
89.29	0.890	84.33	0.795
136.17	1.027	127.34	0.931
204.25	1.210	198.64	1.130
307.4	1.444	283.06	1.321
415.0	1.649	(cf. Kurve 4, S. 9 im allg. Teil)	

3. Sogen. Chlorcarbinol des Dibenzalacetons
(β-Chlor-cinnamylidenacetophenonalkohol[2])),
$C_6H_5 . CH:CH . CCl:CH . CH(OH) . C_6H_5$.

Die Darstellung des Präparates erfolgte nach den Angaben von Straus[3]). Die zu den beiden Messungsreihen verwendeten Präparate waren auf verschiedene Weise dargestellt worden: Präparat 1 war zweimal aus Benzol-Petroläther, dann aus Schwefelkohlenstoff-Petroläther krystallisiert und rein weiß. Schmp. 53.5—55°. Präparat 2 war einmal aus Benzol-Petroläther krystallisiert und eine Spur bräunlich. Schmp. 56½—57°. Die Eigenleitfähigkeit des Schwefeldioxyds ist bei beiden Reihen mit $\lambda = 4.0 \, . \, 10^{-5} \, \Omega$ abgezogen.

1.		2.	
v	μ	v	μ
22.21	0.0560	18.66	0.0564
43.76	0.0637	35.68	0.0641

Der Anfangswert blieb 10 Minuten konstant. Die Ablesung erfolgte nach 5 Minuten.

Das Verhalten des Carbinols bei der Auflösung ist sehr merkwürdig. Eine Färbung der Lösung tritt nicht sofort ein, sondern entwickelt sich erst allmählich in ca. 1—2 Minuten. Die Lösung

---

1) Straus und Ecker, B. **39**, 2992 [1906].
2) A. **393**, 251, Anm. 4 [1912].
3) B. **40**, 2699 [1907].

ist zunächst grünlichgelb, schlägt aber bald in Violettrot um und vertieft sich rasch zusehends. Die Zunahme der Färbung trat viel rascher ein wie bei dem zugehörigen chlorsubstituierten Carbinol (cf. dieses), so daß ein Zusammenhang mit Änderungen in der Leitfähigkeit aus experimentellen Gründen nicht festzustellen war. Beim Einfüllen der Substanz in das Leitgefäß bildet sich zuerst oben aufschwimmend eine grünbräunliche Zone, die beim Umschütteln dann bereits die ganze Flüssigkeit violett färbte. Die Erscheinung wurde auch bei einem Kontrollversuch in einem elektrodenfreien Gefäße beobachtet (0.2 g Carbinol in 9 ccm SO_2).

4. Chlormethyläther aus Dibenzalaceton, $C_6H_5.CH:CH.CCl:CH.CH(OCH_3).C_6H_5$.

Die Darstellung erfolgte nach den Angaben von Straus[1]). Das Präparat wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schmp. 54—55°. Die Substanz war rein weiß. Die Leitfähigkeit des Schwefeldioxyds vor dem Einfüllen der Substanz betrug $\lambda = 4.0 \, . \, 10^{-5} \, \Omega$. Nach dem Lösen der Substanz für v = 27.64 gefunden $\lambda = 1.0 \, . \, 10^{-5} \, \Omega$. Das Präparat zeigt also keine Leitfähigkeit. Die Lösung war völlig farblos.

5. Chlorid des *p,p'*-Dichlordibenzalacetons[2]), $Cl.C_6H_4.CH:CH.CCl:CH.CHCl.C_6H_4.Cl$.

Die Darstellung erfolgte nach den Angaben von Straus und Ecker[2]). Das Präparat wurde einmal aus Schwefelkohlenstoff-Petroläther, zweimal aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert. Schmp. 101.5—102.5°. Das Chlorid war schwach gelblich gefärbt. Bei der ersten Messungsreihe wurde eine Eigenleitfähigkeit des Schwefeldioxyds von $\lambda = 2.5 \, . \, 10^{-5} \, \Omega$, bei der zweiten Reihe $\lambda = 4.0 \, . \, 10^{-5} \, \Omega$ in Abzug gebracht. Die Farbe der Lösung des Chlorids in flüssigem Schwefeldioxyd war schön blau mit roter Fluorescenz.

1.		2.	
v	μ	v	μ
27.335	0.3212	28.77	0.3424
40.865	0.3814	40.65	0.40895
60.17	0.4376	61.48	0.4734
87.38	0.5013	92.22	0.5673
127.6	0.5715	135.57	0.6558
185.0	0.6397		

[1]) B. **40**, 2703 [1907].

[2]) Straus und Ecker, B. **39**, 2998 [1906].

6. Sogen. Chlorcarbinol des p,p-Dichlordibenzalacetons[1])
$Cl.C_6H_4.CH:CH.CCl:CH.CH(OH).C_6H_4.Cl$.

Die Darstellung erfolgte nach den Angaben von Straus und Caspari[1]). Das zu der ersten Messungsreihe verwendete Präparat war beim Trocknen eine Spur gelblich geworden. Schmp. 94—95° (Zersetzung). Das zweite Präparat war neu dargestellt worden. Schmp. 101—102°.

1. v	1. μ	2. v	2. μ
47.43	0.04803	29.65	0.0397
		48.37	0.0474

Bei der ersten Messung ist eine Eigenleitfähigkeit des Schwefeldioxyds von $\lambda = 2.8 \cdot 10^{-5}\ \Omega$, bei der zweiten Reihe eine solche von $\lambda = 4.5 \cdot 10^{-5}\ \Omega$ in Abzug gebracht.

Das Carbinol zeigte beim Lösen ähnliche Erscheinungen, wie sie bei dem nichtsubstituierten Carbinol beobachtet worden sind (vergl. dieses), nur erfolgte der Übergang zur gefärbten Lösung hier derart langsam, daß verschiedene Messungen in der Zwischenzeit möglich waren. Sie gestatteten mit Sicherheit die Feststellung, daß die Leitfähigkeit mit zunehmender Färbung zunimmt und nach einiger Zeit konstant wird.

Nach dem Einfüllen war zunächst nur eine schwach grünliche Färbung zu beobachten; als die letzten Reste der Substanz in Lösung gegangen waren, war die Lösung bereits schön blau mit roter Fluorescenz, doch war die Färbung nicht sehr intensiv. Der nach Lösung (ca. 2 Minuten nach dem Einfüllen) abgelesene Wert von $\mu = 0.0227$ stieg in 5 Minuten auf $\mu = 0.04803$ und blieb dann 15 Minuten konstant. Der Anfangswert der zweiten Reihe $\mu = 0.0397$ ist der nach 15 Minuten erhaltene konstante Wert. Der Messungsgang während dieser Zeit ist aus folgender Tabelle ersichtlich:

Zeit nach Einfüllen der Substanz Min.	Widerstand in Ohm Ω	Bemerkung
2	200 000	
7	100 000	
10	90 000	Substanz noch nicht gelöst
15	82 000	Substanz gelöst

7. Chlormethyläther aus p,p'-Dichlordibenzalaceton[2]),
$Cl.C_6H_4.CH:CH.CCl:CH.CH(OCH_3).C_6H_4.Cl$.

Die Darstellung erfolgte nach den Angaben von Straus und Ecker[2]). Das Präparat wurde mehrmals aus Methylalkohol um-

[1]) B. **40**, 2705 [1907]. [2]) B. **39**, 3000 [1906].

krystallisiert. Es bildete glänzende Blättchen mit schwach gelblichem Stich. Schmp. 95—96°. Die Eigenleitfähigkeit des Schwefeldioxyds vor der Messung betrug $\lambda = 3.5 \cdot 10^{-5} \Omega$, nach Einfüllen der Substanz wurde bei einer Konzentration von $v = 39.49$ eine Leitfähigkeit von $\lambda = 3.5 \cdot 10^{-5} \Omega$ gemessen.

Der Chlormethyläther zeigt also keine Leitfähigkeit. Der beobachtete Wert blieb ¼ Stunde konstant. Die Lösung war ganz schwach gelblich gefärbt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb ein schmieriger, blasiger Rückstand, der mit konzentrierter H_2SO_4 noch intensive Farbreaktion gab.

8. 1.5-Di-*p*-chlorphenyl-1-chlor-pentadien-2.4 [1]),
$Cl.C_6H_4.CHCl.CH:CH.CH:CH.C_6H_4.Cl$.

Die Darstellung des Präparates erfolgte nach den Angaben von Straus[1]). Das Produkt wurde aus Schwefelkohlenstoff-Petroläther umkrystallisiert. Schmp. 88—89°.

	v	μ
a)	37.03	2.918
b)	224.1	8.272

Die beiden Werte sind die Anfangswerte zweier unabhängiger Versuche. Der Widerstand nimmt, wie sich aus den folgenden, sich an die mitgeteilten beiden Versuche anschließenden Tabellen ergibt, sehr rasch zu. Zugleich liegt in dem Zurückgehen auf den für das reine Lösungsmittel gefundenen Wert eine indirekte Kontrolle der Messungen.

a)

Zeit nach erfolgter Lösung Min.	Widerstand in Ω	Bemerkung
3	1680	$\mu = 2.918$
4.5	1830	
6	1950	
7.5	2150	
8.5	2300	
12.5	2830	
15.5	3470	
18	4000	
21	4800	
26	6600	
59	34000	Die Lösung zeigte nur ganz schwach violette Grundfarbe

Widerstand der reinen Schwefeldioxyds 400000 Ω

b)

Zeit nach erfolgter Lösung Min.	Widerstand in Ω	Bemerkung
1.5	3600	$\mu = 8.272$
3.5	4250	
5.5	4900	
7.5	6000	
9.5	7400	
11.5	8100	
13.5	9400	
15.5	11400	
17.5	15800	
19.5	22500	
21.5	29000	
23.5	45000	
41.5	100000	
55.5	130000	
85.5	160000	

Widerstand des reinen Schwefeldioxyds 400000 Ω

[1]) A. **393**, 325 [1912].

Hand in Hand mit der Zunahme des Widerstandes geht eine Farbänderung der Lösung. Sie ist ursprünglich violettblau mit rotvioletter Fluorescenz, entsprechend der Lösung in konzentrierter H_2SO_4. Mit dem Rückgange der Leitfähigkeit verschwindet zuerst die rote Fluorescenz, zuletzt war die Lösung in dünner Schicht kaum gefärbt und zeigte noch ganz schwach die violette Grundfarbe. Blieb die Lösung in Eis weiter stehen, so nahm sie eine grünliche Färbung mit braunroter Fluorescenz an. Nach ca. 1 Stunde war die Farbe rein gelb und zeigte kaum noch eine Spur rötlicher Fluorescenz.

9. Dianisalaceton[1]),

$H_3CO.C_6H_4.CH:CH.C:O.CH:CH.C_6H_4.OCH_3$.

Das zur Messung verwendete Präparat war aus Benzol-Petroläther umkrystallisiert worden und nur sehr schwach gelb gefärbt[2]). Schmp. 129.5—130°. Bei der Messungsreihe ist eine Eigenleitfähigkeit des Schwefeldioxyds von $\lambda = 3.0 . 10^{-5}$ Ω in Abzug gebracht.

v	μ
30.55	0.0304
62.32	0.0365

Der Anfangswert stellte sich nach 5—10 Minuten ein. Das Keton löst sich sehr leicht in flüssigem Schwefeldioxyd, so daß es beim Einfüllen zuerst als ca. 2 cm breiter, orangefarbener Ring auf dem unten noch farblosen Schwefeldioxyd schwimmt. Nach dem Durchmischen ist die Farbe der Lösung rein citronengelb.

10. Chlorid des Dianisalacetons[3]),

$H_3CO.C_6H_4.CHCl.CH:CCl.CH:CH.C_6H_4.OCH_3$.

Das Präparat wurde nach den Angaben von Straus und Lutz[4]) hergestellt und war gelblich gefärbt. Schmp. 91—91.5°.

1.		2.	
v	μ	v	μ
27.5	79.39	26.58	79.05
39.67	87.29	36.72	84.42
62.36	93.02	55.36	91.04
96.09	100.8	83.95	97.8
149.5	105.6	128.3	103.6
232.3	114.2	202.3	111.75
369.0	120.8	306.96	118.2
559.0	129.0	463.5	122.7
846.0	136.0	702.2	127.8
1352.4	141.8	1081.4	133.8
2202.4	149.7		

[1]) Straus, A. **374.** 59 [1910]. [2]) loc. cit.
[3]) l. c. S. 60. [4]) l. c. S. 60 ff.

Die Lösung des Chlorids in Schwefeldioxyd war grünstichig blau. Die Ablesungen mußten hier auf den unteren Meniscus umgerechnet werden (vergl. S. 7), da die Lösung im Anfang zu wenig durchsichtig war. Aus wiederholten Ablesungen der verdünnteren Lösung ergab sich dafür eine Korrektion von 0.5 ccm.

11. Chlormethyläther aus Dianisalaceton, $H_3CO.C_6H_4.CH(OCH_3).CH:CCl.CH:CH.C_6H_4.OCH_3$.

Das Präparat war nach den Angaben von Straus und Lutz[1]) aus dem zugehörigen Chlorid dargestellt worden und hatte einen schwach gelblichen Schein. Schmp. 88—89°.

v	μ
42.84	0.228 (ca.!)

Die Farbe der Lösung war ursprünglich hellgrün und wurde mit der Zunahme der Leitfähigkeit zusehends intensiver blaugrün. Da letztere sehr rasch erfolgte, ist dieser erste, kurz nach dem Einfüllen gemessene Wert nur sehr angenähert gültig. Die erste genaue Ablesung erfolgte ca. 5 Minuten nach der Lösung. In der folgenden Zeittabelle ist die Zunahme der Leitfähigkeit als Funktion der Zeit angegeben.

Zeit nach erfolgter Lösung Min.	Widerstand in Ω	Bemerkung
5	25000	ca. (μ = 0.228)
10	13300	
14	6700	
24	5350	
34	5200	
44	4900	
54	4580	
64	4370	
74	4230	
84	4110	
102	3940	

Widerstand des reinen Schwefeldioxyds 300000 Ω.

Nach der letzten in der Tabelle aufgenommenen Messung wurde noch mehrmals verdünnt. Die Zahlen haben jedoch wenig Wert, da bis zuletzt die Leitfähigkeit weiter zunahm und die Ausführung der Verdünnung zuviel Zeit benötigt.

[1]) Straus, A. **374**, 71 [1910].

IV. Abkömmlinge des Cinnamylidenacetophenons, $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CO.C_6H_5$.

Chlorid aus Cinnamylidenacetophenon, $C_6H_5.CHCl.CH:CH.CH:CCl.C_6H_5$.

Die Darstellung des Chlorids erfolgte nach den Angaben von Straus[1]). Das Präparat war einmal aus Petroläther (Sdp. 20—40°) umkrystallisiert. Schmp. 53—54°. Die Eigenleitfähigkeit des Schwefeldioxyds betrug $\lambda = 25.0 . 10^{-5}\ \Omega$ und wurde nicht in Abzug gebracht. Die Lösung des Chlorids in Schwefeldioxyd war intensiv violettrot, ähnlich der in konzentrierter Schwefelsäure.

v	μ
29.63	1.099
59.31	1.521
118.6	2.074
234.8	2.889
446.2	3.752
1419.0	6.733

V. Abkömmlinge des Dicinnamylidenacetons, $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CO.CH:CH.CH:CH.C_6H_5$.

1. Chlorid des Dicinnamylidenacetons[2]), $C_6H_5.CHCl.CH:CH.CH:CCl.CH:CH.CH:CH.C_6H_5$.

Das Chlorid wurde nach den Angaben von Straus und Hüssy aus Keton und Phosphorpentachlorid im Extraktionsapparat dargestellt. Die Reinigung erfolgte jedoch nicht über das Carbinol, wie es Hüssy als einzige Möglichkeit angibt. Unter gewissen Bedingungen läßt sich ein sehr reines Produkt direkt erhalten durch Umkrystallisieren aus Äther. Das Rohchlorid aus 10 g Keton wurde unverzüglich und möglichst rasch in ½ l reinem Äther durch Kochen gelöst und dann im Vakuum eingeengt, bis Ausscheidung eintrat. Das so erhaltene Chlorid wurde unter Feuchtigkeitsabschluß abfiltriert, mit wenig reinem Äther nachgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Schmp.: 112/113° schwach Sintern, 114° Schmelzen unter Zersetzung. Die Eigenleitfähigkeit des Schwefeldioxyds wurde nicht in Abzug gebracht. Die Farbe der Lösung des Chlorids in Schwefeldioxyd war blaugrün.

	v	μ[3])
a)	35.56	2.625
b)	134.6	5.260
c)	646.7	9.548

---

[1]) A. **393**, 291 [1912]. [2]) A. **374**, 78 [1910]. [3]) cf. Tabelle II u. VII, Kurve 6.

Diese 3 angegebenen Werte sind die Anfangswerte dreier unabhängiger Messungen (a, b, c), die jede möglichst rasch (2 Minuten ca.) nach dem Einfüllen der Substanz abgelesen wurden. Eine Konstanz der Werte wurde hier nicht erreicht, der Widerstand der Lösungen nahm rapide zu, so z. B. im Falle a) von 180 Ω in 20 Minuten auf 390 Ω. Für b) und c) ist die Abnahme der Leitfähigkeit mit der Zeit in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

b)

Zeit nach erfolgter Lösung Minuten	Widerstand in Ω	Bemerkung
3	340	$\mu = 5.26$
4	370	
5	380	
6	400	
9	420	
11	440	
13	460	
14.5	480	
26.5	600	

Widerstand des reinen Schwefeldioxyds: 200000 Ω.

c)

Zeit nach erfolgter Lösung Minuten	Widerstand in Ω	Bemerkung
3	900	$\mu = 9.548$
5	930	
7	960	
11	990	
15	1020	
23	1080	
27	1140	
37	1200	
47	1250	

Widerstand des reinen Schwefeldioxyds: 150000 Ω.

In der Vorlage blieb nach dem Verdunsten des Lösungsmittels ein brauner Körper, der in Äther unlöslich war. Er schmolz sehr hoch, über 260° unter Zersetzung, seine Lösung in Benzol zeigte mit konzentrierter Schwefelsäure eine violettblaue Reaktion. Bei einer Prüfung auf Schwefelgehalt erwies er sich als schwefelfrei. Die Reaktion mit konzentrierter Schwefelsäure war merkwürdigerweise am Tage darauf wieder regelrecht grün.

2. Chlorcarbinol aus Dicinnamylidenaceton,
$C_6H_5.CH(OH).CH:CH.CH:CCl.CH:CH.CH:CH.C_6H_5$.

Das verwendete Präparat war nach den Angaben von Straus und Hüssy[1]) dargestellt und zweimal aus reinem Schwefelkohlenstoff ohne Petroläther umkrystallisiert worden. Merkwürdigerweise krystallisierte es nicht wie sonst in Nadeln, sondern in Blättchen, die im Aussehen dem zugehörigen Methyläther glichen. Das Präparat war schwach gelblich. Schmp. 117/118° unter Blasenbildung.

v	μ
25.99	1.586

[1]) A. 374, 87 [1910].

Das Carbinol ist in Schwefeldioxyd ziemlich schwer löslich, so daß die angewandte Substanzmenge (0.2072 g) in 15 ccm nicht rasch in Lösung ging. Es wurde daher rasch auf 24.2 ccm aufgefüllt. Die Lösung war zuerst sehr gelbstichig und nur schwach grün, allmählich wurde sie voll grün. Ebenso zeigte ein Kontrollversuch in einem elektrodenfreien Gefäß das allmähliche Auftreten der vollen Grünfärbung.

Der gemessene Wert wurde ca. 5 Minuten nach Einfüllen der Substanz abgelesen. Konstanz wurde nicht erreicht. Im Folgenden ist die Abnahme mit der Zeit zusammengestellt.

Zeit nach erfolgter Lösung Minuten	Widerstand in Ω	Bemerkung
5	2200	$\mu = 1.586$
7	2270	
10	2350	
14	2600	
17	2700	
19	2800	
21	2850	
23	2950	
25	3000	

Der Widerstand des reinen Schwefeldioxyds betrug $> 500\,000\ \Omega$. Nach der letzten Ablesung war die Farbe der Lösung bereits mißfarbig braungrün geworden. Beim Abdunsten des Schwefeldioxyds blieb eine braunschwarze Schmiere zurück.

3. Chlormethyläther aus Dicinnamylidenaceton, $C_6H_5.CH(OCH_3).CH:CH.CH:CCl.CH:CH.CH:CH.C_6H_5$.

Das Präparat war aus zwei auf verschiedenem Wege dargestellten Produkten gemischt. Das eine war aus reinem Carbinol und Methylalkohol[1]) dargestellt worden. Schmp. 122°. Das zweite Produkt war aus reinem Chlorid und Natriummethylat[2]) dargestellt und zweimal aus Methylalkohol umkrystallisiert worden. Schmelzpunkt 118°.

v	μ
35.07	1.289

Der Wert wurde ca. 2—3 Minuten nach dem Einfüllen abgelesen. Hierbei war die Lösung hellgelb gefärbt. Rasch trat je-

[1]) A. **374**, 89 [1910].
[2]) A. **374**, 86 [1910].

doch eine Grünfärbung ein und in dem Maße, wie diese zunahm, wuchs auch die Leitfähigkeit. Doch scheint gleichzeitig auch eine Veränderung der Substanz einzusetzen, denn im Verlaufe der fortgesetzten Messungen war die Farbe der Lösung in braun übergegangen.

Zeit nach erfolgter Lösung Minuten	Widerstand in Ohm Ω	Bemerkung
2—3	4100	$\mu = 1.289$
4	3400	
5	3200	
6	2950	
7	2750	
8	2600	
9	2500	
10	2400	
11	2300	
12	2200	
13	2150	
14	2100	
15	2050	
16	2000	
17	1970	Der Widerstand des reinen Schwefeldioxyds betrug 280 000 Ω
18	1940	
19	1920	
24	1860	

VI. Tribiphenylchlormethan[1], $[C_6H_5 . C_6H_4]_3 . CCl$.

Das Präparat war aus Tribiphenylcarbinol durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die benzolische Lösung unter Zugabe von Chlorcalcium dargestellt worden. Es wurde zweimal aus Äther durch Konzentration im Vakuum krystallisiert. Schmp. 195—196°. Trotzdem ergab eine Halogenbestimmung nach der Kalkmethode 0.8 % zu wenig Chlor, so daß die Werte für die Leitfähigkeit noch etwas höher liegen dürften. Da es mir im wesentlichen darauf ankam, die Größenordnung zum Vergleich mit den Ketochloriden festzustellen, so unterblieb eine Wiederholung, die eine erneute Darstellung des kostbaren Materials notwendig gemacht hätte. Die Farbe der Lösung in SO_2 war intensiv blaustichig rot, beim Abdunsten von Schwefeldioxyd hinterblieb das von Schlenk[2] beschriebene Additionsprodukt.

[1]) Schlenk, A. **372**, 1 [1910].
[2]) loc. cit.

v	μ
65.3	75.45
102.9	81.38
188.7	90.15
323.2	99.86
553.7	109.81
1439.7	123.41

Um auch hier den Vergleich mit der Geschwindigkeit einer chemischen Umsetzung zu ermöglichen, ist in der üblichen Weise die Umsetzung mit Wasser messend verfolgt worden. Wie bereits im theoretischen Teil bemerkt wurde, kann den Resultaten aber nur der Wert einer Orientierung zugesprochen werden. Sie sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Angewandte Substanz: 0.4810 g in 150 ccm Äther und 200 ccm äthergesättigtem Wasser. ($t = 16$—17^0.)

Zeit Stunden	Verbrauch ccm $^n/_{10}$-KOH (korr.) gefunden pro 25 ccm	Verbrauch ccm $^n/_{10}$-KOH (korr.) auf Gesamtlösung berechnet	Abgespaltenes Cl in Proz. d. Theorie
$^1/_4$	—	—	—
$^1/_2$	—	—	—
1	0.48	2.40	25.3
3	0.93	4.20	44.2
$7^3/_4$	1.73	6.60	69.5
ca. 20	2.15	6.64	69.9

Ber. für 1 Cl: 7.01 %.

Die nach 15 und 30 Minuten entnommene Probe der Lösung reagierte auf Lackmus nicht sauer, auch nach 30 Minuten war der Verbrauch an Kalilauge derartig gering, daß er auf Kosten des zur Verdünnung verwendeten Wassers gesetzt werden mußte. Nach der vorletzten Messung hatte das Schüttelgefäß versehentlich über Nacht ruhig gestanden und war dann am folgenden Tage 12 Stunden bewegt worden, so daß eine genaue Angabe über die Reaktionsdauer nicht gemacht werden kann. Für einen Vergleich mit Triphenylchlormethan sind leider die in der Dissertation von W. Hüssy[1]) für dieses mitgeteilten Einzelwerte nicht sehr günstig, da sie sich auf Mitteltemperaturen von 13° bezw. 21° beziehen. Es kommen hauptsächlich in Betracht die folgenden Werte des Triphenylchlormethans:

Für dreistündige Einwirkung 44.35 % bei 21°, entsprechend 29.50 % bei 13°. Für achtstündige Einwirkung 57.45 % bei 13°

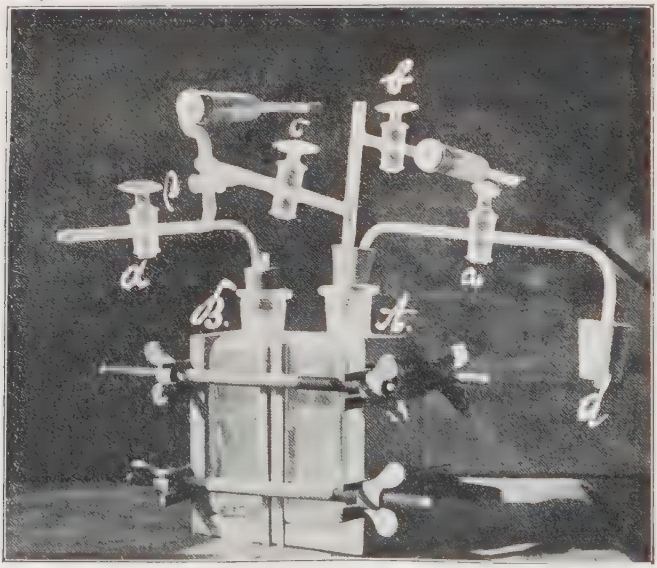
[1]) W. Hüssy, Dissertation, Straßburg 1909, S. 66.

bezw. siebenstündige Einwirkung 65 % bei 21°. Daraus läßt sich eine etwas größere Umsetzungsgeschwindigkeit für das Tribiphenylchlormethan herauslesen, die aber in keinem Verhältnis zu dem großen Unterschied in der Leitfähigkeit beider Verbindungen steht.

Versuche zur Elektrolyse des *p,p'*-Dimethoxybenzalacetophenonchlorids in flüssigem Schwefeldioxyd.

Apparatur:

Der zur Elektrolyse verwandte Apparat bestand aus zwei dickwandigen, viereckigen Glasflaschen *A* und *B* mit weitem Halse, von denen je eine Seitenwand so abgeschliffen war, daß beide Zellen an den Schliffen aneinander gesetzt ein ganzes, geschlossenes Gefäß bildeten. In diesem Durchschnitt ließ sich mittels zweier Gummiringe als Dichtungen ein Diaphragma zwischenschalten. Beide Hälften konnten durch das Gestänge mit endständigen Flügelschrauben fest aneinander gepreßt werden.



Die Öffnung der Zelle *A*, die als Kathode diente, trug einen doppelt durchbohrten Gummistopfen. In die eine Bohrung war ein Glasrohr eingesetzt, das kurz unter dem Stopfen endete und durch

das die Elektrodenzuleitung führte, die nur oben mit Siegellack gedichtet war. Es trug ferner zwei seitliche, in geringem Abstand von einander schräg angesetzte Glasröhren mit je einem Hahn *b* und *c*. Hahn *c* diente zum Einlassen des flüssigen Schwefeldioxyds, Hahn *b* zur Druckentlastung. Die zweite Bohrung des Stopfens trug ein zweimal rechtwinkelig gebogenes Glasrohr mit Hahn *a*, das bis auf den Boden der Zelle reichte und außen (bei *d*) an eine kleine Saugflasche mittels Gummistopfens angeschlossen werden konnte. Es diente zum Abzapfen der Kathodenflüssigkeit.

Die andere Zelle *B* trug ebenfalls einen Stopfen mit zwei Bohrungen. Durch die eine führte ebenfalls ein kurz abgeschnittenes Glasrohr als Elektrodenträger, jedoch ohne weitere Ansätze; durch die andere ging ein einmalig rechtwinkelig gebogenes Rohr mit Hahn α zum Einlassen des Schwefeldioxyds. Zur Druckentlastung diente ein kurz hinter Hahn α angesetztes Rohr mit Hahn β.

Als Diaphragma wurde bei den einzelnen Versuchen verschiedenes Material verwendet, teils poröses Biskuitporzellan, dann ein gewöhnlicher, ausgesägter Tonteller und bei einem dritten Versuche auch Asbestpappe. Alle drei Sorten von Diaphragmen waren vorher durch öfteres Auskochen mit destilliertem Wasser und Trocknen im Trockenschrank bei 120° gereinigt worden.

Als Kathode wurde ein Platinblech von 2×6 cm Oberfläche, als Anode ein solches von 3×5 cm Oberfläche verwandt. Beide waren an Platindrähte angeschweißt. Die Substanz wurde vor dem Zusammensetzen der Zellen auf beide gleichmäßig verteilt. Die zusammengesetzte Apparatur wurde mit vorgeschalteten Chlorcalciumröhren 1 Stunde lang evakuiert. Inzwischen wurde das Diaphragma mit Paraffin und einer Lösung von Dammar-Lack in Chloroform gedichtet.

Das Einfüllen von Schwefeldioxyd erfolgte dann in der Weise, daß nach dem Einkühlen der ganzen Apparatur in Kältemischung, die in einem passenden, mit Filz umkleideten Bottich aus Zinkblech enthalten war, die Einfüllröhren der beiden Zellen nach einander an die Vorratsflasche mit Schwefeldioxyd durch eine Gummiverbindung angesetzt wurden. Durch ein bis auf den Boden der Vorratsflasche reichendes Glasrohr drückte sich dann das Schwefeldioxyd durch den Schlauch selbsttätig in die Zelle über.

I. Als Diaphragma diente poröses Biskuit-Porzellan. In jede Zelle wurden 2 g Chlorid (einmal aus Schwefelkohlenstoff-Petroläther umkrystallisiert) gefüllt und in ca. 150 ccm SO_2 gelöst. Die angelegte Klemmspannung war 72 Volt. Während der ersten Viertelstunde betrug die Stromstärke ca. 0.1 Amp. und sank nach $1^1/_2$ Stunden auf 0.05 Amp. Der Versuch wurde dann abgebrochen.

II. Das verwendete Diaphragma wurde aus einem Tonteller ausgesägt. Sonst wurde wie bei Versuch I verfahren. Aus der Tabelle ist der Rückgang der Stromstärke ersichtlich.

Zeit ab Beginn des Versuchs	Stomstärke Amp.
0′	0.7
10′	0.5
17′	0.4
30′	0.3

Wegen der starken Erwärmung war das Gefäß nicht unter Druck gestellt. Da eine reichliche Menge des Lösungsmittels abgedunstet war, wurde es rasch aufgefüllt und dann erst die Elektrolyse fortgesetzt.

Zeit ab Beginn des Versuchs	Stromstärke Amp.
50′	0.28
1 h 0′	0.25
1 h 10′	0.15
1 h 22′	0.08
1 h 30′	0.05
1 h 40′	0.02

Der Versuch wurde hierauf abgebrochen. Die Kathodenflüssigkeit wurde abgelassen und abgedunstet. Der Rückstand war eine braune, blätterig schaumige Masse, die mit Äther und Wasser geschüttelt wurde. Dabei blieb ein geringer, bräunlich gelber, unlöslicher Rückstand, aus dem jedoch nichts isoliert werden konnte.

III. In jeder Zelle befanden sich 1.5 g Chlorid. Das Diaphragma bestand aus Asbest. Auch hier nahm die anfangs recht beträchtliche Stromstärke rapid ab.

Klemmspannung Volt	Zeit in Minuten	Stromstärke Amp.
32	0	0.5
	5	0.25
64	5	0.8
	7	0.5
	9	0.35*)
	16	0.2
	19	0.15*)
	27	0.1
	30	0.05

Durch Umschütteln wurde bei den mit *) bezeichneten Werten die Stromstärke für wenige Augenblicke auf etwa das Doppelte

erhöht. Doch ist diese Erscheinung vermutlich auf eine gewisse Elastizität der Elektroden zurückzuführen. Als jetzt versuchsweise die Stromrichtung gewechselt wurde, stieg die Stromstärke wieder auf 0.3 Amp. Beim Herstellen der ursprünglichen Stromrichtung wurde dann wieder eine Stromstärke von 0.2 Amp. gewonnen, ein Wert, der jedoch rasch wieder auf den in der Tabelle zuletzt beobachteten zurückging.

Da dieser beständige Rückgang der Stromstärke an das Verhalten polarisierter Elektroden erinnerte, wurde der Polarisationsstrom in folgender Weise gemessen: An die Zuleitungsklemmen des Elektrolysiergefäßes wurde in Nebenschluß ein aperiodisches Voltmeter angelegt nebst einem Ausschalter, der nach dem Unterbrechen des zugeleiteten Stromes das sofortige Einschalten des Nebenschlußvoltmeters ermöglichte. Es wurde so verfahren, daß die ursprüngliche Stromrichtung gewechselt und so lange beibehalten wurde, bis die Stromstärke wieder auf den ursprünglichen Wert vor dem Polwechsel gefallen war. Dann wurde der Strom ausgeschaltet und zugleich der Nebenschluß eingeschaltet. Das Voltmeter zeigte dann den Polarisationsstrom an.

Stromstärke des in umgekehrter Richtung fließenden Stroms	Zeit in Minuten	Polarisationsstrom in Volt
0.15 Amp.	0	—
0.05 Amp.	33	—
—	33	0.5
—	34′ 5″	0.15

Diese ganzen Erscheinungen deuten also auf das Auftreten eines großen Übergangswiderstandes, hervorgerufen durch den sich bildenden Überzug der Kathode mit einer dünnen, nicht leitenden Haut organischer Substanz. Dieser Umstand vereitelte die quantitative Durchführung der Elektrolyse.

IV. Dieser Versuch wurde mit einer vereinfachten Apparatur ohne Diaphragma ausgeführt: Eine dickwandige Pulverflasche trug einen dreifach durchbohrten Gummistopfen. Zwei Bohrungen trugen die beiden Glasröhren mit eingeschmolzenen Elektroden aus dünnem Platinblech von je ca. 3 qcm Oberfläche. Der Anschluß an die Stromleitung erfolgte durch Quecksilberkontakt. In der dritten Bohrung saß eine Einfüllvorrichtung mit Glashähnen wie bei Zelle *B* der vorher beschriebenen Apparatur. Zum Versuche wurden 3 g Chlorid in ca. 100 ccm SO_2 gelöst. Auch bei diesem Versuche sank die Stromstärke rasch.

Klemmspannung Volt	Zeit in Minuten	Stromstärke Amp.
8	0	0.65
	12	0.60
16	12	1.0
	20	0.8*)
32	20	1.2
	30	0.7*)
64	30	1.0
	40	0.95*)
	50	0.8
	60	0.2

Der letzte Abfall ist jedoch auf das Freiwerden eines Teils der Elektrodenfläche infolge des raschen Abdunstens des Lösungsmittels zurückzuführen. Bei den mit *) bezeichneten Werten wurde stets SO_2 nachgefüllt.

Beim völligen Abdunsten blieb ein schmieriger Rückstand, der mit Äther angerieben wurde. Dabei blieb ein schwarzer Körper ungelöst (= 1.9 g). Die Mutterlauge zeigte mit konzentrierter Schwefelsäure noch die Farbreaktion des Chlorids und gab mit ätherischer Sublimatlösung eine starke Fällung. Der schwarze Körper wurde in Äther suspendiert und mit Wasser geschüttelt. Dabei blieb eine unlösliche, schmierige Emulsion, aus der nichts weiter zu isolieren war.

II. Über die Abspaltung von Halogen aus den Chloriden ungesättigter Ketone.

Die zu den folgenden Versuchen verwendete Lösung von Jodnatrium in Aceton wurde nach den Angaben von Finkelstein[1]) hergestellt.

Wo im Folgenden das abgeschiedene Jod quantitativ bestimmt werden sollte, wurde folgendermaßen verfahren: Die genau abgewogene Menge des Chlorids wurde in Aceton gelöst und mit einem Überschuß von $^1/_1$-*n*. Jodnatrium-Acetonlösung versetzt. Jodabscheidung und Trübung durch Kochsalzbildung erfolgt meist sofort. Nach einer bestimmten Zeit wurde das Ganze quantitativ in überschüssige $^n/_{10}$-Thiosulfatlösung hineingegossen und das unverbrauchte Thiosulfat mit $^n/_{10}$-Jodlösung zurücktitriert.

Symm. Diphenyl-di-phenylchlorpentadienyl-äthan,

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH\,|Cl|\,CH:CCl.CH:CH.C_6H_5 \\ \quad\;\; | \\ C_6H_5.CH\,|Cl|\,CH:CCl.CH:CH.C_6H_5 \end{array}.$$

1. Darstellung des Äthanderivates mit Jodnatrium in Acetonlösung.

Quantitativer Versuch. Verwendet wurden 0.395 g Substanz und 4 ccm Jodnatriumlösung (ber. f. 2 Atome Jod = 1.4 ccm). Die Titration erfolgte nach 20'. Verbrauch an $^n/_{10}$-Thiosulfat: 13.4 ccm.

Ber. für 1 Atom Jod 43.94 %. Gef. 43.04 %.

Zur Darstellung des Äthanderivates ergab sich aus zahlreichen Versuchen unter mannigfach abgeänderten Bedingungen folgende Vorschrift als die beste:

30 g Chlorid[2]) werden in 100 ccm reinem Aceton gelöst, in Kältemischung gut gekühlt und mit 150 ccm Jodnatrium-Acetonlösung auf einmal versetzt. Dann bleibt das Ganze $^1/_4$ Stunde bei Zimmertemperatur stehen. Man gießt jetzt zur Entfernung des

[1]) B. **43**, 1528 [1910].

[2]) Es kann direkt das Rohprodukt verwendet werden, wie es mit Oxalylchlorid (vergl. Staudinger, B. **42**, 3966 [1909]) erhalten wird. Mit Phosphorpentachlorid hergestellte Präparate krystallisiert man besser einmal aus Äther um.

ausgeschiedenen Jods in eine Lösung von ca. 30 g neutralem Natriumsulfit in 200 ccm Wasser und äthert zweimal aus. Die intensiv gelbe ätherische Lösung wird einmal mit Wasser gewaschen, mit Kaliumcarbonat getrocknet und im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur konzentriert. Sobald durch Ausscheidung des Körpers Stoßen eintritt, hört man mit dem Absaugen auf und läßt das Ganze einige Stunden an einem kühlen Orte stehen. Danach ist die Flüssigkeit zu einem Brei erstarrt, der abgenutscht und mit wenig Äther nachgewaschen wird. Das Rohprodukt bildet ein rein weißes, sandiges Pulver. Ausbeute: 12.5 g = 50% der Theorie. Schmp. 140° unter stürmischer Zersetzung.

Die gelbe Mutterlauge liefert beim weiteren Einengen im Vakuum noch 2—3 g Rohprodukt, das jedoch meist orange gefärbt ist und am besten auf den orangegelben Körper (vergl. weiter unten) direkt weiterverarbeitet wird. Die Mutterlauge hinterläßt beim völligen Absaugen des Äthers eine zähe, klebrige, dunkelgelb gefärbte Masse, aus der auch bei wochenlangem Stehen nichts isolierbar ist. Wie schon erwähnt, hat sich eine Verbesserung der Ausbeuten auch unter abgeänderten Bedingungen nicht erreichen lassen. Einige Versuche seien angeführt:

a) 5 g Dibenzalacetonchlorid wurden mit 20 ccm Jodnatrium-Acetonlösung in der oben angegebenen Art und Weise verarbeitet. Es wurde nach Möglichkeit Licht beim Aufarbeiten ausgeschlossen, indem der Versuch in einem dunklen Kellerraum ausgeführt wurde. Ausbeute: 1.2 g = 27% der Theorie.

b) 5 g Chlorid wurden mit 20 ccm Jodnatrium-Acetonlösung unter genauer Einhaltung einer Innentemperatur von —18° aufgearbeitet. Ausbeute: 1.5 g = 34% der Theorie

Reinigung des Rohproduktes. Das Rohprodukt wird unter möglichst kurzem Erwärmen (nicht auf das Wasserbad stellen!) in Schwefelkohlenstoff gelöst und sehr vorsichtig, so daß keine Mischung erfolgt, mit dem $1^1/_2$-fachen Volumen Petroläther (Sdp. 40/60°) überschichtet. Man läßt über Nacht stehen und erreicht so eine möglichst große Ausbildung der einzelnen Krystalle. Aus 8 g Rohprodukt krystallisieren durchschnittlich 5 g, die nicht einheitlich sind. Das Gemenge besteht zu etwa gleichen Teilen aus großen, derben, dickprismatischen Krystallen und feinen, weißen Nadeln. Die Trennung erfolgt am raschesten und besten auf mechanischem Wege: Das Gemenge wird möglichst flach auf einem großen Papierbogen ausgebreitet, Trommeln mittels eines Spatels auf der Unterseite des Papiers bewirkt ein Heruntergleiten der Krystalle auf der etwas schräg gehaltenen Unterlage. Dabei spazieren die derben Krystalle infolge ihrer Schwere voraus und

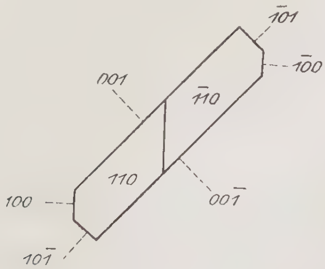
lassen sich leicht abtrennen Durch zweimaliges Wiederholen dieser Operation ist die Trennung fast vollkommen. Die letzten Anteile von Nadeln entfernt man durch Schlemmen der derben Krystalle mit niedrig siedendem Petroläther, bei raschem Abgießen werden die leichten Nädelchen fortgespült.

Die beiden Körper zeigen die gleiche Zusammensetzung und stellen zwei Formen des Äthanderivates dar, das also dimorph ist. Die derben Krystalle stellen die labile Form dar und gehen in die Nadeln als die stabile Form über, wenn man ihre Lösung in Schwefelkohlenstoff-Petroläther vor einsetzender Krystallisation mit den Nadeln impft. Dieser Übergang erfolgt sehr leicht, so daß es nur selten gelang, die Prismen, auch wenn sie ganz rein waren, umzukrystallisieren, ohne daß sich ein oder der andere nadelförmige Krystall gebildet hätte, der aber sofort auffiel und leicht auszusuchen war.

a) Die derben Krystalle bilden wundervolle, farblose Prismen, die glasklar durchsichtig sind und infolge ihrer starken Lichtbrechung ein schönes Farbenspiel zeigen. Sie gehören dem monoklinen System an. Hr. Dr. Dürrfeld hatte die große Liebenswürdigkeit, die Krystalle zu messen und teilt darüber Folgendes mit:

Krystallsystem: Monoklin-holoedrisch; Achsenverhältnis: a:b:c = 2.5005:1:3.1136; $\beta = 43^\circ 25\frac{1}{2}'$.

Die Krystalle sind tafelartig nach der Basis; eine Projektion auf die Symmetrieebene ergibt folgendes Bild:



Formen: {001}, {100}, {110}, {101}.

Winkeltabelle:		Gemessen:
(110) : (100)	=	59° 14′
(001) : (100)	=	43° 25½′
($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$00)	=	52° 57′

Der Schmelzpunkt ist abhängig von der Art des Erhitzens, da schon unterhalb des Schmelzpunktes Zersetzung erfolgt; heizt

man sehr rasch an: bei 141/142° unter starker Gasentwicklung und Bräunung. Von 138° ab erfolgt bereits starke Gelbfärbung.

0.2184 g Sbst.: 0.6453 g CO_2, 0.1103 g H_2O. — 0.2176 g Sbst.: 0.1244 g AgCl.

$C_{34}H_{28}Cl_2$ Ber. C 80.47, H 5.53, Cl 14.00.
Gef. » 80 40, » 5.65, » 14.13.

Der Körper ist leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Aceton, weniger in Äther, schwer löslich in Alkohol und Petroläther.

Da der Körper sich in Lösung bereits bei dem Siedepunkt der in Betracht kommenden Lösungsmittel zersetzt, kam nur eine Molekulargewichtsbestimmung auf kryoskopischem Wege in Frage. Merkwürdigerweise wurden bei Verwendung von Benzol als Lösungsmittel durchweg viel zu niedrige Werte gefunden, wie die folgenden Bestimmungen zeigen:

Mol.-Gew. (nach Beckmann in Benzol) K = 50.

I. 0.0744 g Sbst. in 8.76 g Benzol (K = 50): Depression = 0.1095°. — II. 0.1005 g Sbst. in 13.18 g Benzol: Depression = 0.107°.

$C_{24}H_{28}Cl_2$. Ber. Mol.-Gew. 507. Gef. I. 386, II. 356.

Erst die Verwendung von Äthylenbromid als Lösungsmittel (K = 118) gab bessere Werte:

I. 0.0990 g Sbst. in 21.70 g Äthylenbromid (K = 118): Depression = 0.1295°. — II. 0.1508 g Sbst. in 21.64 g Äthylenbromid: Depression = 0.1830°.

$C_{24}H_{28}Cl_2$. Ber. Mol.-Gew. 507. Gef. I. 416, II. 449.

Die in Benzollösung schlecht stimmenden Werte erklären sich daraus, daß der Körper bereits bei niederer Temperatur eine allmähliche Zersetzung erleidet, die aber in verschiedenen Lösungsmitteln verschieden rasch eintritt. Dies kam bei den Molekulargewichtsbestimmungen durch allmähliche Zunahme der Erniedrigung bei längerem Stehen (1—2 Stunden) der Lösungen direkt zum Ausdruck. Auch bei noch so vorsichtigem Abdunsten des Lösungsmittels war der abgeschiedene Körper stets durch geringe amorphe gelbe Schmieren verunreinigt.

b) Die feinen Nadeln sind nach einmaligem Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff-Petroläther (Sdp. 40—60°) rein und schmelzen bei 162°. Für die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Art des Erhitzens gilt das bei dem anderen Isomeren Gesagte.

0.2009 g Sbst.: 0.5919 g CO_2, 0.1001 g H_2O. — 0.2076 g Sbst.: 0.1189 g AgCl.

$C_{34}H_{28}Cl_2$. Ber. C 80.47, H 5.53, Cl 14.00.
Gef. » 80.35, » 5.57, » 14.16.

Die Nadeln sind bedeutend schwerer löslich als die derb krystallisierte Form; aus diesem Grunde mußte auch von einer Molekulargewichtsbestimmung derselben abgesehen werden, da aus den gleichen Gründen eine Siedepunktsbestimmung in irgend einem Lösungsmittel ausgeschlossen ist.

Beide Modifikationen zeigen in *konzentrierter Schwefelsäure* nach längerem Stehen eine schwache Rosafärbung.

Brom wird in Schwefelkohlenstofflösung erst bei längerem Stehen entfärbt.

2. Darstellung des Äthanderivates durch Einwirkung von Metallen.

a) Mit Quecksilber.

5 g Dibenzalacetonchlorid wurden in 100 ccm Äther I gelöst und mit 20 g Quecksilber 30 Stunden auf der Maschine unter Lichtabschluß geschüttelt. Nach 20 Stunden gab eine Probe mit konzentrierter Schwefelsäure nur noch schwache Chloridreaktion. Die Lösung stand über Nacht. Sie zeigte dieselbe tingierende Gelbfärbung, wie die mit Jodnatrium in Acetonlösung erhaltenen ätherischen Mutterlaugen des Rohprodukts, Die Lauge wurde durch ein gehärtetes Filter mit Platinkonus vom ausgeschiedenen Calomel abgesaugt und im Vakuum eingedunstet. Der blasige, intensiv gelbe Rückstand lieferte beim Anreiben mit wenig Äther 0.8 g weißes Rohprodukt, das sich durch Schmelzpunkt und Trennung in die beiden Isomeren als identisch mit dem aus Jodnatrium-Acetonlösung erhaltenen Körper erwies.

Sehr eigentümlich ist das Verhalten der ätherischen Laugen des Rohprodukts im Licht. Folgende Versuche seien angeführt:

a) 5 g Dibenzalacetonchlorid wurden mit 100 ccm trocknem Benzol und 20 g Quecksilber 15 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Eine Probe der Lösung gab mit konzentrierter Schwefelsäure keine Chloridreaktion mehr. Die Lösung wurde unter möglichstem Lichtabschluß filtriert und mit Benzol nachgewaschen. Sie war intensiv gelb gefärbt. Die Lauge wurde dann in eine große Glastrommel von der Form eines Pipettenkörpers eingefüllt. Durch einen kleinen Elektromotor konnte die Glastrommel um ihre Achse gedreht werden. Das Ganze wurde der direkten Sonne ausgesetzt. Anfangs tingierte die Lösung die Glaswände sehr intensiv. Nach einer Stunde war die Lösung noch schwach gelb gefärbt, lief jedoch von den Glaswänden vollkommen farblos ab. Die Lösung blieb über Nacht stehen, Am anderen Morgen war sie wieder entschieden gelber und tingierte auch wieder deutlich. Nach kurzem Schütteln am Licht trat der alte Zustand wieder

ein. Die Lösung wurde dann im Licht im Vakuum abgesaugt und der zum großen Teil feste Rückstand mit den Rückständen von Versuchen in gleicher Richtung vereinigt. Über die Aufarbeitung solcher gesammelter Rückstände vergleiche weiter unten.

b) Genau die gleichen Beobachtungen wurden gemacht an einer ätherischen Rohproduktlauge, die aus 5.8 g Dibenzalacetonchlorid und 50 ccm Jodnatrium-Acetonlösung nach der Art erhalten wurde, wie es bei den Versuchen mit Jodnatrium-Acetonlösung näher beschrieben worden ist. Hier betrug die Ausbeute an weißem Rohprodukt nach 3-stündigem Belichten 1.4 g.

c) Die nach Versuch a) hergestellte, filtrierte, jedoch nicht nachgewaschene, ursprüngliche Lösung wurde über Quecksilber in ein mit Sauerstoff gefülltes Nitrometer eingefüllt. Die Lösung wurde dann ca. 5 Stunden in direkter Sonne belichtet bis zum Verschwinden des Tingierens.

Volumen der Lösung und Stand des Quecksilbers im Nitrometer wurden vor Beginn und nach Beendigung der Belichtung abgelesen. Es ergab sich:

	Volumen der Lösung	Stand des Quecksilbers
vorher	22 ccm	136.8
nachher	23 »	125.2

Es waren demnach 11.6 ccm Sauerstoff absorbiert worden. Der Wert ist jedoch sicher zu hoch, da kleine Temperaturschwankungen die Genauigkeit des Versuches enorm beeinflussen und keine Temperaturbestimmung ausgeführt worden ist.

d) Der gleiche Versuch wie bei c) wurde im Dunkeln ausgeführt.

Zeit	Volumen der Lösung	Stand des Quecksilbers
Beginn	22.4 ccm	40
nach 6½ Stunden	22.5 »	39.7
» 70 »	—	39.0

1.5 g gesammelter Rückstände von den Belichtungsversuchen wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst und die filtrierte Lösung mit Petroläther (Sdp. 40—60) überschichtet 2 Tage stehen gelassen. Es schieden sich feine, noch bräunlich gefärbte Nadeln ab. In-

mitten dieser Nadeln befand sich ein einziger derber, ziemlich großer Krystall.

Schmelzpunkt der Nadeln 157—158°. Schmelzpunkt des derben Krystalls 134—135°. Die Menge an Nadeln betrug 0.3 g.

b) Mit molekularem Silber.

Das zu den Versuchen verwendete molekulare Silber bildete ein feines, graues Pulver und wurde im Trockenschrank bei 200° getrocknet.

5 g Dibenzalacetonchlorid wurden in 100 ccm Benzol gelöst und nach Zusatz von 5 g Silber 24 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Die Flasche war mit der Lösung vollkommen gefüllt, so daß sich über der Flüssigkeit kein Luftvolumen befand. Beim Umschütteln wurde zunächst eine Grünfärbung beobachtet, die jedoch rasch verschwand. An der Berührungsstelle der Flüssigkeit mit dem molekularen Silber bildeten sich mehrere violette Stellen. Am anderen Morgen haftete an der Glaswand ein geringer orangefarbener Anflug, der beim Filtrieren der Lösung und Auswaschen des Silbers mit Äther verschwand. Die Lauge hinterließ beim Absaugen des Lösungsmittels im Vakuum viel gelb gefärbte Schmiere neben wenig weißem Körper. Letzterer wurde durch Anreiben mit wenig Äther isoliert und schmolz bei 151—152°.

c) Mit Zink.

Hier wurde die merkwürdige Erscheinung beobachtet, daß reines, aus Äther umkrystallisiertes Dibenzalacetonchlorid mit Zinkstaub in ätherischer Lösung nicht reagiert. Eine geringe Spur Oxalylchlorid, die dem Chlorid meist von der Darstellung anhaftet, bringt die Reaktion katalytisch in Gang.

5 g Chlorid wurden in 30 ccm Äther gelöst und 2 g Zinkstaub zugesetzt. Unter lebhaftem Aufkochen des Äthers setzte die Reaktion ein, die während ½ Stunde durch gelindes Anwärmen auf gleichmäßiges Sieden des Äthers unterstützt wurde. Danach war die Chloridreaktion fast verschwunden. Nach dem Eingießen in Wasser und Ausäthern lieferte der Äther 1 g weißes Rohprodukt, das beim Umkrystallisieren in die beiden Krystallformeu zerlegt wurde.

Zinkspäne reagieren mit dem Chlorid nicht in der gleichen Weise. Als 5 g Chlorid in 30 ccm Äther gelöst und unter guter Kühlung mit Eis mit 2 g Zinkspänen versetzt wurden, trat eine intensive Bräunung der Lösung ein. Die Färbung setzte von dem Metall aus ein und mit der Zunahme derselben schied sich eine rote, in Äther unlösliche Schmiere ab. Aus dem Äther wurde

beim Aufarbeiten nur Schmiere erhalten, aus der nichts isoliert werden konnte.

Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem *symm.*-Diphenyl-di-phenylchlorpentadienyläthan,

$$C_{34}H_{18}Cl_2 \longrightarrow C_{34}H_{17}Cl + HCl.$$

Wird eine Xylollösung des Äthanderivates aufgekocht, so färbt sie sich sofort intensiv gelb. Die Farbe bleibt auch beim Erkalten bestehen. Dabei entweicht Chlorwasserstoff und die Lösung raucht stark. Setzt man zu der heißen Lösung Petroläther (Sdp. 75—95°), so krystallisieren beim Erkalten prachtvolle, goldgelbe, radial angeordnete, einheitliche Nadeln. Beide beschriebenen Modifikationen des Äthanderivates verhalten sich hierbei gleich, so daß ihre vorherige Trennung unnötig ist. Auch bei der Darstellung größerer Mengen des Äthanderivates tritt dieser gelbe Körper zuweilen in geringer Menge auf und verrät sich durch Gelbfärbung des Rohproduktes.

Zur Darstellung größerer Mengen verfährt man daher folgendermaßen: Das aus 30 g Dibenzalacetonchlorid mittels Jodnatrium-Acetonlösung erhaltene Rohprodukt (12.5 g) wird direkt in Portionen von je 2 g im Reagensglase mit wenig Xylol stark aufgekocht. Die vereinigten Xylollaugen werden noch heiß mit soviel Petroläther (Sdp. 75—95°) versetzt, bis Trübung eintritt. Im ganzen erhält man so 7—8 g des gelben Körpers in schönen Krystallen, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol + Petroläther (Sdp. 60—75°) analysenrein sind. Schmp. 165° unter schwacher Zersetzung (ab 163° Sintern, 164° beginnendes Schmelzen). Mit konzentrierter Schwefelsäure zeigt er eine amethystfarbene Reaktion. In kaltem Benzol ist er zu etwa 2% löslich, leichter in Schwefelkohlenstoff, sehr leicht löst er sich in diesen Mitteln in der Wärme. In siedendem Äther beträgt seine Löslichkeit nur 0.4%, leichter löslich ist er in Aceton, sehr schwer in Alkohol und Petroläther.

0.2275 g Sbst.: 0.7226 g CO_2, 0.1202 g H_2O. — 0.1980 g Sbst.: 0.0599 g AgCl.

$C_{34}H_{27}Cl$. Ber. C 86.72, H 5.70, Cl 7.55.
Gef. » 86.63, » 5.91, » 7.48.

Auch bei diesem Körper wiederholte sich die Beobachtung, daß die auf kryoskopischem Wege bestimmten Molekulargewichte in Benzol (K = 50) zu nieder ausfielen. Folgende Bestimmungen seien angeführt:

	I	II	III	IV	V	VI	VII
Substanz . .	0.1968 g	0.2124 g	0.1978 g	0.0894 g	0.0692 g	0.1400 g	0.211 g
Lösungsmittel .	13.18 g	13.18 g	13.18 g	13.18 g	8.76 g	8.76 g	8.76 g
Depression . .	0.1935°	0.2195°	0.190°	0.0955°	0.0985°	0.1955°	0.2965°
Mol.-Gew. gef. .	385.8	366.8	395	355	391	389.3	404.2
Berechnet . .	470.5	470.5	470.5	470.5	470.5	470.5	470.5

Bemerkung: V—VII wurden in der gleichen Menge Benzol durch erneute Substanzzugabe ausgeführt.

In Äthylenbromid als Lösungsmittel (K = 118) wurden normale Werte erhalten:

	I	II	III
Substanz	0.0994 g	0.2030 g	0.1035 g
Lösungsmittel . .	21.75 g	21.76 g	21.72 g
Depression . . .	0.123°	0.241°	0.133°
Mol.-Gew. gef. . .	438	457	423
Berechnet	470.5	470.5	470.5

Um zunächst einen Anhalt zu gewinnen, ob Wasserstoffatome der Benzolkerne bei der Chlorwasserstoffabspaltung beteiligt seien[1]), wurde der Körper durchgreifend oxydiert.

Die eine Oxydation wurde mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung vorgenommen. Über die Durchführung und Aufarbeitung derselben sei auf die von Straus angegebene Methode verwiesen[2]): 4.7 g des fein gepulverten Körpers wurden in 500 ccm Aceton aufgeschlemmt mit 22.12 g Permanganat in 1500 ccm Aceton (ber. für 16 Atome O) oxydiert. Nach 10 Minuten war alles Permanganat verbraucht. Die Lösung gab mit konzentrierter Schwefelsäure noch intensive Farbreaktion unveränderten Körpers. Es wurden daher noch insgesamt 15 g Permanganat in einzelnen Portionen zugegeben. Die Lösung blieb dann bis zur völligen Entfärbung 2 Tage stehen. Danach war kein unverändertes Ausgangsmaterial mittels konzentrierter Schwefelsäure nachweisbar. Die *sauren Oxydationsprodukte*. Gewicht der gesamten Rohsäuren (einschließlich Braunsteinsäuren): 2 g. Die Säuren wurden in verdünnter Sodalösung aufgenommen, von geringen Schmieren abfiltriert und nach dem Ansäuern und Sättigen mit Natriumsulfat ausgeäthert. Der Ätherrückstand wurde aus Wasser umkrystallisiert, die wäßrigen Laugen wurden wieder eingeengt und der Rückstand ebenfalls umkrystallisiert. Es wurde so 1 g

[1]) Vergl. Finkelstein, B. **43**, 1534 [1910].
[2]) Vergl. Straus, A. **393**, 287 ff. [1912].

reine Säure erhalten, die sich als völlig chlorfrei erwies und durch Schmelzpunkt und Mischprobe (122°) als Benzoesäure identifiziert wurde. Die *neutralen Oxydationsprodukte.* Ihr Gewicht betrug 2.4 g. Durch Eingießen der alkoholischen Lösung in verdünnte Bisulfitlösung wurden zunächst die Aldehyde abgetrennt, die mit Natronlauge zersetzten Bisulfitverbindungen lieferten ein Öl (1 g) von intensivem Geruch nach Benzaldehyd, das sich an der Luft rasch oxydierte und durch die gebildete Benzoesäure identifiziert wurde. Schmelzpunkt der aus Wasser umkrystallisierten Säure (0.25 g): 121.5°. Ebenso die Mischprobe. Die *ätherische Lösung der in Bisulfit unlöslichen Produkte* hinterließ 0.6 g einer braunen, halb krystallinischen Schmiere. Sie roch noch sehr schwach nach Benzaldehyd, daneben trat hauptsächlich ein Geruch nach Benzoesäureester oder vielleicht auch nach einem aromatischen Keton zutage. Unverändertes Ausgangsmaterial konnte darin nicht nachgewiesen werden. Dieses Produkt wurde nicht weiter untersucht.

Eine zweite Oxydation des gelben Körpers wurde mittels *Chromsäure in Eisessiglösung* vorgenommen. Das Chromsäureanhydrid wurde zunächst mit wenig heißem Wasser verflüssigt und dann mit reinem, aus Anhydrid dargestelltem Eisessig verdünnt.

2.6 g des gelben Körpers wurden portionsweise eingetragen in eine heiße Lösung von 5 g Chromsäure (ber. für $^1/_{20}$ Mol. = 3 g) in 100 ccm Eisessig. Beim Eintragen jeder Portion erfolgte starke Kohlensäure-Entwicklung. Nachdem etwa die Hälfte der Substanzmenge eingetragen war, war die Lösung schon völlig grün. Daher wurden nochmals 5 g mit wenig Wasser verflüssigte Chromsäure zugegeben. Die Substanz wurde in dem Tempo eingetragen, daß durch die freiwerdende Reaktionswärme ein stetes Sieden der Flüssigkeit erfolgte. Danach wurde noch $^1/_4$ Stunde lebhaft gekocht. Dann wurde das Ganze auf Eis gegossen und viermal ausgeäthert. Der Äther wurde mit 500 ccm 8-prozentiger Natronlauge durchgeschüttelt und noch zweimal mit etwas verdünnterer Lauge nachgewaschen; die Laugen wurden dann nochmals ausgeäthert. Der Äther hinterließ keinen Rückstand.

Die wäßrigen Laugen wurden mit Schwefelsäure angesäuert, mit Natriumsulfat gesättigt und ausgeäthert. Der Äther war intensiv gelb gefärbt und enthielt große Mengen Essigsäure. Der Ätherrückstand blieb 8 Tage im Vakuumexsiccator über öfters erneuertem Natronkalk stehen. Nach dieser Zeit war die Essigsäure fast verschwunden. Der Rückstand (2 g) bestand aus großen, blättrigen, rötlich gefärbten Krystallen. Er wurde mit wenig Eiswasser zerrieben und abfiltriert (= 1.7 g). Daraus wurde durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser 1.2 g reine Benzoesäure

(Schmelzpunkt und Mischprobe) erhalten. Ein wenig beigemengtes Öl blieb dabei ungelöst. Dieses zeigte schwachen Chlorgehalt und wurde der geringen Menge halber nicht weiter untersucht.

symm. Di-anisyl-di-*p*-methoxycinnamenyläthan,

$$
\begin{array}{l}
H_3CO.C_6H_4.CH\boxed{Cl}.CH:CCl.C_6H_4.OCH_3 \\
\qquad\qquad\quad | \\
H_3CO.C_6H_4.CH\boxed{Cl}.CH:CCl.C_6H_4.OCH_3
\end{array}.
$$

1. Darstellung des Äthanderivates mit Jodnatrium in Acetonlösung.

Quantitativer Versuch: Verwendet wurden 0.3022 g Substanz und 5 ccm Jodnatriumlösung (ber. für 2 Atome Jod = 1 ccm). Die Titration erfolgte nach 30 Minuten. Verbrauch an $^n/_{10}$-Thiosulfat: 10.4 ccm.

Ber. für 1 Atom Jod 39.32%. Gef. 43.71%.

Zur *Darstellung* wurden 3 g Chlorid in wenig Aceton gelöst, mit 25 ccm Jodnatrium-Acetonlösung versetzt und ebenso aufgearbeitet wie es für die analoge Reaktion beim Dibenzalacetonchlorid näher beschrieben ist. Dabei schied sich schon beim Ausäthern 0.9 g eines weißen, schwer löslichen Körpers ab, der abfiltriert werden konnte. Schmelzpunkt des Rohprodukts: 188° unter stürmischer Gasentwicklung und starker vorangehender Bräunung. Der Körper verträgt infolge seines höheren Zersetzungspunktes im Gegensatz zu dem Äthanderivat aus Dibenzalacetonchlorid Erhitzen in Toluol und wurde daher aus diesem Mittel unter Zusatz von heißem Petroläther (Schmp. 60—75°) umkrystallisiert. Man erhält so 0.4 g vom Sdp. 191° unter Zersetzung. Der Körper bildet ein feines, weißes Pulver, das unter dem Mikroskop als kleine, einheitliche, würfelähnliche Krystalle erscheint.

0.2447 g Sbst.: 0.6355 g CO_2, 0.1259 g H_2O. — 0.2447 g Sbst.: 0.0292 g Cl (nach Dennstedt).

$C_{34}H_{32}O_4Cl_2$. Ber. C 70.95, H 5.56, Cl 12.34.
Gef. » 70.83, » 5.76, » 11.93.

Der Körper ist in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich; auch in kochendem Xylol. Beim längeren Kochen damit scheint er sich jedoch zu zersetzen, da sich die Lösung allmählich gelb färbt. Das Reaktionsprodukt konnte hierbei nicht isoliert werden.

Mit *konzentrierter Schwefelsäure* gibt der Körper zuerst eine weinrote Färbung. Nach längerem Stehen wird sie violettrot, wie die des durch Abspaltung von Chlorwasserstoff entstehenden Körpers (cf. unten).

Produkt der Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem *symm.* Di-anisyl-di-*p*-methoxycinnamenyl-äthan,

$$C_{34}H_{32}O_4Cl_2 \longrightarrow C_{34}H_{31}O_4Cl + HCl.$$

Zwei Körper dieser Zusammensetzung entstehen als Nebenprodukt bei der Darstellung des Äthan-Derivates. Sie wurden aus der ätherischen Lösung erhalten, die von dem schwer löslichen Äthanderivat durch Filtrieren getrennt war. Diese hinterließ beim Abdampfen zunächst eine braune Schmiere, die in Schwefelkohlenstoff aufgenommen und durch Zusatz von Petroläther (Sdp. 40—60°) ausgefällt wurde. Die ölige Fällung wurde durch Tierkohle adsorbiert. Das Filtrat schied nach längerem Stehen lange Nadeln zweier Körper ab. Von diesen war der eine Körper intensiv gelb gefärbt, der andere farblos. Durch fraktionierte Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff-Petroläther waren beide rein zu erhalten.

a) Der gelbe Körper bildet prachtvolle, verfilzte, intensiv gelbe Nadeln vom Schmp. 166—167° (ab 165° sintern) unter schwacher Zersetzung. Er ist leicht löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwer in Äther, sehr wenig in Alkohol und Petroläther.

0.2516 g Sbst.: 0.7003 g CO_2, 0.1315 g H_2O, 0.0181 g Cl (nach Dennstedt).

$C_{34}H_{31}O_4Cl$. Ber. C 75.77, H 5.75, Cl 6.59.
Gef. » 75.91, » 6.01. » 7.19.

Mol.-Gew. (Nach Beckmann in Benzol).

0.1946 g Sbst. in 13.18 g Benzol: K = 50. Depression 0.1525°.
Mol.-Gew. Ber. 538.5. Gef. 484.

Die Lösung des Körpers in konzentrierter Schwefelsäure ist violett bis kirschrot.

b) Das weiße Isomere wird aus den Mutterlaugen des gelben Körpers in prachtvollen, schönen langen, rein weißen verfilzten Nadeln erhalten, die bei 166° schmolzen. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff-Petroläther (Sdp. 20—40°) waren die Nadeln rein und schmolzen bei 167° zu einer klaren, gelblichen Flüssigkeit unter schwacher Zersetzung. Die Reaktion mit konzentrierter Schwefelsäure erwies sich merkwürdigerweise identisch mit der des gelben Körpers. Eine Mischprobe mit dem letzteren ergab eine Schmelzpunktsdepression von 10°.

0.2227 g Sbst.: 0.6189 g CO_2, 0.1180 g H_2O, 0.0160 g Cl (nach Dennstedt).

$C_{34}H_{31}O_4Cl$. Ber. C 75.77, H 5.75, Cl 6.59.
Gef. » 75.78, » 5.93, » 7.19.

Einwirkung von metallischem Quecksilber auf das Chlorid des Dimethoxybenzalacetophenons.

15.5 g umkrystallisiertes Chlorid wurden in 200 ccm trocknem Benzol mit 45 g Quecksilber (Überschuß) unter Lichtabschluß

15 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Es erfolgte rasche Einwirkung: Die Lösung wird eigentümlich in gelbbraun-rot dichroitischen Tönen gefärbt. Nach der angegebenen Zeit war die Reaktion mit Schwefelsäure nicht mehr die des Chlorids, die Färbung erschien bräunlich violett. Ätherische $HgCl_2$-Lösung gab keinen Niederschlag mehr [1]). Die Lösung wurde durch ein gehärtetes Filter mit Platinkonus vom Niederschlage (Quecksilber und Quecksilberchlorür) abfiltriert und im Vakuum abgesaugt. Der Rückstand war schmierig, dunkelbraun und nur teilweise fest. Das Öl wurde mit absolutem Äther angerieben, in Kältemischung eingekühlt und nach ca. $^1/_2$ Stunde abfiltriert. Der feste Rückstand (= 3.2 g) schmolz bei 102—107° (ab 97° Sintern). Er wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst, mit Petroläther (40/60°) versetzt und über Nacht stehen gelassen. Es schieden sich ca. 1 g gelbweiße Krystalle aus vom Schmp. 105—107°, die eine gelbbraune Schwefelsäurereaktion zeigten. Der beim Eindampfen der Mutterlauge bleibende Rückstand gab bei erneuter Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff-Petroläther weitere 0.7 g (Schmp. 102—104°), die mit der ersten Krystallisation vereinigt und nochmals aus Schwefelkohlenstoff-Petroläther umkrystallisiert wurden. Schmp. 102°.

0.1502 g Sbst.: 0.3986 g CO_2, 0.083 g H_2O. — 0.1470 g Sbst.: 0.0686 g AgCl.

$C_{34}H_{32}O_4Cl_2$. Ber. C 70.95, H 5.56, Cl 12.34.
Gef. » 72.38, » 6.14, » 11.55.

Zur Wiederholung der Analyse reichte die vorhandene Menge nicht aus; eine Wiederholung des Versuches ergab keine isolierbaren Mengen des Körpers, der also nicht regelmäßig zu entstehen scheint. Es scheint sich also hier um ein isomeres Dichloräthanderivat zu handeln, das nicht völlig rein erhalten werden konnte. Bei der Einwirkung von Jodnatrium auf das Dimethoxybenzalacetophenonchlorid wurde dieser Körper nicht beobachtet. Andererseits wurde das hochschmelzende Dichloräthanderivat, wie es dort beschrieben ist, hier nicht gefunden. Dagegen gelang hier ebenfalls die Isolierung eines gelben und eines weißen Körpers, die durch Chlorwasserstoff-Abspaltung aus dem Dichloräthanderivat entstehen.

Aus der ursprünglichen Äther-Mutterlauge schieden sich nach 48-stündigem Stehen ca. 1.5 g Krystalle ab, die ein Gemenge eines weißen und gelben Körpers darstellten und durch fraktionierte Krystallisation getrennt werden konnten. Der gelbe Körper krystallisiert in feinen, leuchtend gelben Nadeln vom Schmp. 165°

---

[1]) A. **374**, 143 [1910].

unter Zersetzung und erwies sich durch Mischprobe und die weinrote Schwefelsäurereaktion mit dem bei der Einwirkung von Jodnatrium erhaltenen Produkte identisch. Die Analyse bestätigte das:

0.2092 g Sbst.: 0.5786 g CO_2, 0.1122 g H_2O. — 0.2184 g Sbst.: 0.0598 g AgCl.

$C_{34}H_{31}O_4Cl$. Ber. C 75.77, H 5.75, Cl 6.59.
Gef. » 75.43, » 5.96, » 6.93.

Von dem weißen Körper standen nur sehr geringe Mengen zur Verfügung, die nach möglichster Reinigung bei ca. 160° schmolzen, mit Schwefelsäure ebenfalls die charakteristische, weinrote Reaktion zeigten und die demnach mit dem beschriebenen isomeren Salzsäureabspaltungsprodukt identisch sein dürften.

Das Hauptprodukt der Einwirkung bildete auch hier eine gelbe Schmiere, aus der nichts mehr zu isolieren war.

Einwirkung von Jodnatrium in Acetonlösung auf das Chlorid des Cinnamalacetophenons.

Quantitativer Versuch: Verwendet wurden 0.419 g Substanz und 4 ccm Jodnatriumlösung (ber. f. 2 Atome Jod = 1.5 ccm). Die Titration erfolgte nach 20 Minuten. Verbrauch an $^n/_{10}$-Thiosulfat: 14.2 ccm.

Ber. f. 1 At. Jod: 43.91 %. Gef. 43.04 %.

Eine Isolierung des Äthanderivats in reinem Zustand ist bisher nicht gelungen. Unter den im Folgenden beschriebenen Bedingungen wurde es nur im Gemenge mit einem zweiten Körper erhalten, der aus ihm durch Abspaltung von Chlorwasserstoff entsteht und von dem es nicht getrennt werden konnte. Dagegen gelang die Reindarstellung des letzteren:

Zu den Versuchen wurde direkt das rohe, ölige Chlorid verwendet, wie es zunächst nach dem von Straus[1] angegebenen Verfahren erhalten wird. Das ölige Rohprodukt aus 20 g Keton wurde direkt in 100 ccm Aceton gelöst. Dazu werden 150 ccm Jodnatriumlösung gegeben und das sofort ausgeschiedene Jod durch Eingießen in Natriumsulfitlösung entfernt. Man äthert dreimal aus, wäscht zur Entfernung des Acetons mehrmals mit Wasser, trocknet über Kaliumcarbonat und saugt im Vakuum ab. Es hinterbleibt ein öliger Rückstand, der, mit wenig Äther angerieben, mehrere Stunden in einer Kältemischung stehen muß. Es scheidet sich dann ein orangegelb gefärbtes Rohprodukt ab (4.2 g), das aus Schwefelkohlenstoff-Petroläther umkrystallisiert wird (3.2 g). Daraus krystallisieren prachtvolle, Kaliumbichromat ähnlich ge-

[1] A. 393, 291 [1912].

färbte, derbe Prismen, die scheinbar völlig einheitlich waren. Die Analyse ergab dennoch Werte, die weder auf ein Dichloräthanderivat, noch auf einen aus ihm durch Verlust von 1 Molekül Chlorwasserstoff entstehenden Körper stimmten, sondern auf ein Gemenge beider deuteten.

0.1594 g Sbst.: 0.4906 g CO_2, 0.0842 g H_2O, 0.0162 g Cl (nach Dennstedt).

$C_{34}H_{28}Cl_2$. Ber. C 80.47, H 5.53, Cl 14.00.
$C_{34}H_{27}Cl$. » » 86.72, » 5.70, » 7.55.
Gef. » 83.94, » 5.91, » 10.16.

Dies stellte sich auch bei näherer Untersuchung heraus. Wurde das oben erhaltene Produkt in Xylollösung ¼ Stunde gekocht, so entwich Chlorwasserstoff und die Lösung färbte sich tiefer rot. Auf Zusatz von Petroläther (Sdp. 60—75°) krystallisierten dann derbe Prismen, die bedeutend tiefer rot gefärbt waren, als das ursprüngliche Gemenge.

Zur Analyse wurden sie nochmals aus Schwefelkohlenstoff-Petroläther (Sdp. 40—60°) umkrystallisiert und schmolzen bei 197° unter schwacher Zersetzung.

0.1356 g Sbst.: 0.4302 g CO_2, 0.0681 g H_2O, 0.0110 g Cl (nach Dennstedt).

$C_{34}H_{27}Cl$. Ber. C 86.72, H 5.70, Cl 7.55.
Gef. » 86.52, » 5.62, » 8.11.

Mol.-Gew. (Nach Beckmann in Äthylenbromid.) K = 118.

	I.	II.	III.	IV.
Substanz	0.1630 g	0.0773 g	0.1575 g	0.0822 g
Lösungsmittel	21.752 »	21.680 »	21.689 »	21.693 »
Erniedrigung	0.194°	0.103°	0.183°	0.101°
Mol.-Gew. gef.	456	409	468	443
Berechnet	470.5	470.5	470.5	470.5

Löst man eine Spur des Körpers in wenig Benzol, so erfolgt auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure allmählich eine zunehmende Dunkelrotfärbung mit einem Stich ins Violette, zugleich zeigt die Lösung braunen Dichroismus.

Einwirkung von Jodnatrium in Acetonlösung auf das Chlorid des Dicinnamylidenacetons.

Die Versuche tragen einen vorläufigen Charakter.

Quantitativer Versuch: Verwendet wurden 0.3167 g Rohchlorid und 3 ccm Jodnatriumlösung (ber. für 2 Atome Jod = 1 ccm). Die Titration erfolgte nach 4 Stunden. Verbrauch an $^{n}/_{10}$-Thiosulfat: 7.7 ccm.

Ber. für 1 Atom Jod 37.24 %. Gef. 30.99 %.

Die Differenz ist wahrscheinlich auf die Verwendung von Rohchlorid, das stets etwas Phosphoroxychlorid zurückhält, zurückzuführen. Trotzdem die Ergebnisse des quantitativen Versuchs mit den Beobachtungen bei den bisher untersuchten Chloriden übereinstimmen, konnte das zu erwartende Äthanderivat nicht gefaßt werden. Statt dessen wurde direkt ein Körper $C_{42}H_{35}Cl$ isoliert, der daraus durch Abspaltung von 1 Mol. Chlorwasserstoff entstanden ist.

Körper $C_{42}H_{35}Cl$.

Das aus 5 g Dicinnamylidenaceton nach Hüssy[1]) dargestellte Rohchlorid wurde sofort nach dem Auswaschen mit Petroläther (Sdp. 20—40°) in wenig Aceton gelöst und mit 50 ccm Jodnatriumlösung versetzt. Es erfolgte sofort Abscheidung von Jod und Kochsalz. Die Aufarbeitung war die übliche. Der Äther war intensiv rot gefärbt und hinterließ beim Abdestillieren im Vakuum einen roten Lack, der, mit Essigester angerieben, nach einiger Zeit erstarrte. Das Rohprodukt (3 g) schmolz bei 149—150° zu dunkelschwarzer Flüssigkeit unter schwacher Zersetzung, nachdem von 146° ab Sintern zu beobachten war. Bei noch höherem Erhitzen verlor die Schmelze die rote Farbe und wurde gelb. Mit konzentrierter Schwefelsäure gab das Produkt langsam eine amethystfarbene Lösung. Aus viel Essigester (ca. 50 ccm) krystallisierten wunderschöne rote Nädelchen vom Schmp. 152—153° unter schwacher Zersetzung.

0.2708 g Sbst.: 0.8677 g CO_2, 0.1518 g H_2O, 0.0155 g Cl (nach Dennstedt).

$C_{42}H_{35}Cl$. Ber. C 87.73, H 6.09, Cl 6.18.

Gef. » 87.55, » 6.28, » 5.73.

Eine Chlorbestimmung nach einer exakteren Methode wurde aus Mangel an Substanz nicht ausgeführt. Aus dem gleichen Grunde mußte eine Bestimmung des Molekulargewichtes bis jetzt unterbleiben. Doch dürfte nach Analogie mit dem Verhalten der bisher untersuchten Chloride an der Molekulargröße kaum zu zweifeln sein.

Trotzdem die aus Essigester krystallisierenden Nadeln einen völlig einheitlichen Eindruck machten, wurde bei einem Versuche, die so erhaltenen Krystalle nochmals aus Schwefelkohlenstoff durch Überschichten mit Petroläther (Sdp. 40—60°) ganz langsam zu krystallisieren, ein Gemenge zweier verschiedenartiger roter Krystalle beobachtet. Eine Trennung gelang nicht. Nach den Ergebnissen der Analyse scheint der Körper demnach dimorph zu sein.

[1]) A. 374, 78 [1910].

Lebenslauf.

Am 27. August 1887 in Saarunion (U.-Els.) als Sohn des Obersteuerkontrolleurs, jetzigen kais. Zollrates a. D. Dützmann geboren, besuchte ich 1893—1898 das Gymnasium zu Mülhausen i. E., 1899—1902 das Gymnasium zu Tilsit, 1902—1907 das Gymnasium in Altkirch (O.-E.). Letzteres verließ ich mit dem Reifezeugnis.

Von Oktober 1907 ab an der hiesigen Kaiser-Wilhelms-Universität immatrikuliert, besuchte ich hauptsächtlich Vorlesungen über Chemie, Physik, Mineralogie und Mathematik. Seit Februar 1912 bin ich als Privatassistent von Prof. Straus im hiesigen chemischen Institut tätig.